

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**“CORROSION INDUCIDA POR FLUJO EN UN ACERO API X 65 EN
UNA SOLUCIÓN ACUOSA NaCl 3% SATURADA DE CO₂”**

POR

ING. JESSICA IRASEMA DE LEÓN ALMAGUER

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

FEBRERO, 2014

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



TESIS

**“CORROSION INDUCIDA POR FLUJO EN UN ACERO API X 65 EN
UNA SOLUCIÓN ACUOSA NaCl 3% SATURADA DE CO₂”**

POR

ING. JESSICA IRASEMA DE LEÓN ALMAGUER

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN,

FEBRERO, 2014

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis, recomendamos que la tesis **“Corrosión inducida por flujo en un acero API X 65 en una solución acuosa NaCl 3% saturada de CO₂”** realizada por la Ing. Jessica Irasema De León Almaguer sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestra en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Tesis

Asesor

Dr. Arturo Juárez Hernández

Coasesor

Dr. Juan GenescáLlongueras

Coasesor

Dr. Facundo Almeraya Calderón

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Febrero del 2014.

DEDICATORIA

*A Díos por guiarme día a día y
ser mí motor en las buenas y en
las malas.*

*Y a mí Amado Esposo León
Alejandro Varela Escamilla, por
ser mí mejor amigo y ahora mí
compañero para siempre.*

*A mis Padres que gracias a su
esfuerzo y apoyo eh realizado
este logro más.*

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi más grande agradecimiento a cada uno quién hizo posible este nuevo logro. Primeramente a **Dios** quien día a día nos regala sus bendiciones, su amor y salud.

A mi **Esposo Alejandro Varela**, quien me ha apoyado desde que empecé mi maestría y ahora que termina no fue la excepción, gracias amor.

A mi familia, **mi padre Epitacio De León y mi madre Ma. Concepción** quienes me inculcaron el amor al estudio y siempre han estado para aconsejarme y apoyarme, a mis hermanos **Sergio, Oscar y César** por cuidarme siempre.

A la **UANL** por ser mi alma mater en mi formación como Ingeniero Químico y ahora especialmente a **FIME** por darme la oportunidad de estudiar una maestría.

A **CONACYT** por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado y apoyarme económicamente durante mi formación.

A los profesores que me asesoraron en la presente tesis, y tuvieron la disposición de apoyarme con sus enseñanzas y consejos, **Dr. Arturo Juárez, Dr. Juan Genesca y Dr. Facundo Almeraya**, sin su interés y sus importantes aportes esta investigación no hubiera sido posible.

A mis amigas y damas de honor Karla Leyva, Ana Aranda, Raquel Rivera, Mayra Rojas, Erika Tamayo, Karla Solís, Esmeralda Cantú y Cecilia Delgado.

ÍNDICE

Contenido

DEDICATORIA	4
AGRADECIMIENTOS	5
ÍNDICE	6
LISTADO DE FIGURAS	9
LISTADO DE TABLAS	18
RESUMEN.....	20
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	21
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES	23
2.1 ESTADO DEL ARTE	23
2.2 ECUACIÓN DE NERNST	32
2.3 DIAGRAMA DE POURBAIX	33
2.3.1 USOS DE LOS DIAGRAMAS DE POURBAIX	35
2.3.2 SISTEMA $\text{Fe}-\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}$	35
2.3.3 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA pH POTENCIAL PARA EL SISTEMA $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$	36
2.4 LA QUÍMICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) EN AGUA	37
2.5 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)	40
2.6 EXPRESIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA PARA EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR).	41
2.6.1 COMPONENTE DEPENDIENTE DE FLUJO ($i'_{\text{lim, diff}}$) DEL i_{lim} MEDIDO EN CONDICIONES DE FLUJO TURBULENTO	42
2.7 FLUJO LAMINAR Y FLUJO TURBULENTO	44
2.7.1 NÚMERO DE REYNOLDS (Re)	46
2.7.2 NÚMEROS CRÍTICOS DE REYNOLDS	48

2.8 DEFINICIÓN DE ACERO	48
2.8.1 DIAGRAMA DE FASES Fe-Fe ₃ C	48
2.8.2 CARBONATO DE HIERRO-SIDERITA (FeCO ₃).....	52
2.9 ACEROS PARA TUBERÍAS	53
2.9.1 ACERO API 5L X65	54
2.10 CINÉTICA DE CORROSION.....	55
2.11 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	56
2.11.1 POTENCIAL DE CORROSIÓN	56
2.11.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN	57
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	62
3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO	62
3.2 ANÁLISIS QUÍMICO	63
3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	63
3.3.1 TAMAÑO DE GRANO	65
3.4 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DEL ACERO API 5L X65.....	70
3.6 SOLUCIONES O ELECTROLITOS	71
3.7 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	71
3.8 CELDA ELECTROQUÍMICA CON ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)	73
3.8.1 TEMPERATURA	73
3.8.2 GASES EMPLEADOS.....	73
3.8.3 ELECTRODO DE TRABAJO-ACERO API5L X65.....	76
3.8.4 MONTAJE DE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	78
3.9 EVALUACIÓN DE CONTROL DE TRANSFERENCIA DE MASA	79
3.10 CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR).	81

3.11 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS A TEMPERATURA AMBIENTE Y 60°C.	81
3.12 ESTEREOSCOPIO	82
3.13 WDS (MICROANÁLISIS DE RAYOS X DISPERSIVOS EN LONGITUD DE ONDA).....	83
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	84
4.1 MATERIALES UTILIZADOS COMPOSICION QUIMICA.....	84
4.3 CARATERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	89
4.3.1 SECCIÓN SUPERFICIAL MICROSCOPIA ÓPTICA.....	89
4.3.2 SECCIÓN TRANSVERSAL MICROSCOPIA ÓPTICA.....	90
4.3.3 SECCIÓN SUPERFICIAL MEB	92
4.3.4 SECCIÓN TRANSVERSAL MEB	94
4.4 RELACIÓN DE NÚMERO DE REYNOLDS, VELOCIDAD PERIFÉRICA Y VELOCIDAD DE ROTACIÓN.....	95
4.5 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	97
4.5.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE TRABAJO	97
4.5.2 CÁLCULO DEL DIÁMETRO EXPUESTO DEL ELECTRODO DE TRABAJO	98
4.5.3 RESULTADOS CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR) EN BASE A LA ECUACIÓN DE EISENBERG. ¡Error! Marcador no definido.	
4.5.4 RESULTADOS $i'_{\text{lim, H}^+}$ Y $i'_{\text{lim, H}_2\text{CO}_3}$ MEDIDO EN CONDICIONES DE FLUJO TURBULENTO.	¡Error! Marcador no definido.
4.5.5 RESULTADOS CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA DEL ACERO API 5L X65 A 25°C.	¡Error! Marcador no definido.
4.5.6 RESULTADOS CURVA DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA DE UN ACERO API 5L X65 A TEMPERATURA DE 60°C.	¡Error! Marcador no definido.
4.5.7 ESTABILIZACIÓN DEL POTENCIAL	103

4.5.8 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) Y MEB/EDAX A 25°C Y 60°C.....	106
4.6 MAPPING POR WDS (MICROANÁLISIS DE RAYOS X DISPERSIVOS EN LONGITUD DE ONDA)	121
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	124
CAPÍTULO 6 RECOMENDACIONES	127
REFERENCIAS	128

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1 Medida del espectro EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica) como una función de tiempo, en un acero API X52 en una solución NACE saturada con H ₂ S, estática y 1000rpm.....	23
Figura 2.2 Diagrama Esquemático de una celda en la que se incide un chorro de gas sumergido.....	24
Figura 2.3 Barrido potenciodinámico; efecto de la velocidad en las densidades de corriente límite de transferencia de masa; agua, solución de NaCl al 1%, pH 3, T= 20°C, PN ₂ = 1bar.....	26
Figura 2.4 Coeficiente de transferencia de masa medida y proyectada como una función de v (m/s) para los dos geometrías de flujo. T=20°C.....	27
Figura 2.5 Efecto del pH la reacción de disolución del hierro en una solución CO ₂ , agua 3% NaCl, PN ₂ = 1bar (100kPa), T=20°C, utilizando un acero API X65 estático.....	29
Figura 2.6 Efecto de la temperatura en solución CO ₂ , agua 1%NaCl, PCO ₂ = 1bar, pH=5, utilizando un acero API X65 estático.....	30

Figura 2.7 Potencial de corrosión de un acero API X 65 como una función de la velocidad de rotación en una solución 3% NaCl saturada con CO ₂ , pCO ₂ =0.7 bar, pH= 3.9, 20°C.....	30
Figura 2.8 Potencial de corrosión, E _{corr} del acero APIX 65 como una función de la velocidad del electrodo de cilindro rotatorio en una solución 3% NaCl saturada con CO ₂ , pCO ₂ - 0.7 bar, pH- 3.9, 20°C.....	31
Figura 2.9 Morfología obtenida por MEB de dos muestras de un acero API 5L B/X42, luego de 312 h de inmersión en solución de NaCl 3,5% en peso, saturada con CO ₂ , pH de 3,5 y 45°C.....	31
Figura 2.10 Diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H ₂ O a 25°C.....	34
Figura 2.11 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-H ₂ O-CO ₂ a 25°C.....	37
Figura 2.12 Esquema de corrosión por CO ₂ o corrosión dulce.....	40
Figura 2.13 Esquema representativo del electrodo de cilindro rotatorio ECR.....	41
Figura 2.14 Calculo de la concentración de las especies carbónicas en agua como una función del pH, 25°C, 1 bar.....	43
Figura 2.15 Fluido de una viscosidad μ contenida entre dos placas paralelas separadas una distancia h. La placa superior se mueve a una velocidad constante U y la placa inferior permanece estática, e indica la distancia desde la placa estática a lo largo de h y u(y) indica la velocidad distribución en el fluido a lo largo de la dirección y. Condiciones de flujo laminar.....	45
Figura 2.16 Diagrama de fase de hierro-carbono.[Adaptado de <i>Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol. 1, T.B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990.Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH</i>]......	49
Figura 2.17 Curva esfuerzo-deformación nominal uniaxial de una acero API X65.....	55

Figura 2.18 Esquemática de potencial, curva E vs log densidad de corriente, log i, curva de polarización producida haciendo la medición de la superficie del metal en un ánodo y después en un cátodo.....	56
Figura 2.19 Polarización anódica de acero inoxidable 430.....	58
Figura 2.20 Ejemplo análisis teórico polarización catódica.....	60
Figura 2.21 Ejemplo de curva de polarización anódica y catódica medidas experimentalmente.....	61
Figura 3.1 Relación entre la velocidad de fluido con la velocidad de corrosión.....	63
Figura 3.2 Montadora Struers LaboPress-1.....	64
Figura 3.3 Pulidora Struers LaboPOL-1.....	64
Figura 3.4 Representación de montaje de muestras.....	65
Figura 3.5 Microscopio Óptico NikonEphiphot.....	66
Figura 3.6 Micrografía de la muestra del acero API 5L 65 “API 1” a 400X para procedimiento planimétrico.....	67
Figura 3.7 MEB JEOL JSM-6510LV.....	70
Figura 3.8 Representación esquemática del diseño de experimentación para la caracterización del acero API5L X65.....	71
Figura 3.9 Representación esquemática del diseño de experimentación electroquímica a temperatura ambiente.....	72
Figura 3.10 Representación esquemática del diseño de experimentación electroquímica a una temperatura de 60°C.....	72
Figura 3.11 Conexión controlador de revoluciones y celda.....	74
Figura 3.12 Potenciostato/Galvanostato marca Solatron SI 1287.....	74

Figura 3.13 Controlador del ECR.....	74
Figura 3.14 Plancha de calentamiento.....	75
Figura 3.15 Montaje y disposición del CO ₂	75
Figura 3.16 Montaje experimental utilizado en la medición electroquímica.....	76
Figura 3.17 Placas acero API X65.....	76
Figura 3.18 Esquema de dimensiones electrodo de trabajo API X 65.....	77
Figura 3.19 Representación esquemática de cortes de muestras en pieza del lote.....	77
Figura 3.20 Minitaladro Dremel.....	78
Figura 3.21 Electrodo de trabajo montado en ECR.....	78
Figura 3.22 Esquema ilustrativo de celda electroquímica.....	79
Figura 3.23 Estereoscopio marca ZEIZZ modelo DISCOVERY.V12.....	82
Figura 4.1 Diagrama TTT de lote de acero API 5L X65.....	86
Figura 4.2 Diagrama CCT de lote de acero API 5L X65.....	87
Figura 4.3 Microestructura de la zona superficial del acero API 5L X65 a 200X.....	89
Figura 4.4 Microestructura de la zona superficial del acero API 5L X65 a 400X donde se observan las diferentes coloraciones en las fases.....	90
Figura 4.5 Microestructura de la zona transversal del acero API 5L X65 a 200X las flechas indican la dirección de laminación.....	91
Figura 4.6 Microestructura de la zona transversal del acero API 5L X65 a 400X las flechas indican la dirección de laminación.....	91

Figura 4.7 Morfología de la perlita y bainita en la zona superficial a 1000X utilizando MEB y el detector de electrones secundarios.....	92
Figura 4.8 Morfología de la perlita a 4500X utilizando MEB y detector de electrones secundarios.....	93
Figura 4.9 Morfología de zonas de bainita (B), perlita (P), ferrita (F) y límites de grano de carburo de hierro (Fe_3C) a 1500X utilizando MEB y detector de electrones secundarios.....	93
Figura 4.10 Morfología de la perlita y bainita en la zona transversal a 200X utilizando MEB con el detector de electrones secundarios.....	94
Figura 4.11 Morfología de la bainita y perlita en la zona transversal a 2000X utilizando MEB con el detector de electrones secundarios.....	94
Figura 4.12 Equivalencia de la velocidad de rotación (RPM) y la velocidad periférica (m/s) del electrodo respecto al número de Reynolds, Re a 25°C y 60°C.....	96
Figura 4.13 Área de la superficie cilíndrica.....	98
Figura 4.14 Curva de polarización potenciodinámica de un acero comercial 1018 en una solución 3% NaCl saturada con CO_2 a distintas velocidades de rotación.....	99
Figura 4.15 Correlación lineal de los datos obtenidos en la tabla 4.4 de la curva de polarización potenciodinámica de la calibración mediante de un acero 1018 en una solución 3% NaCl saturada con CO_2 a distintas velocidades de rotación.....	101
Figura 4.16 Curva de polarización potenciodinámica del acero API 5L X65 muestra “API 1” a las velocidades de rotación de 100 RPM, 1000 RPM, 3000 RPM, 5000 RPM y 7000 RPM a temperatura ambiente.....	103

Figura 4.17 Curva de polarización potenciodinámica de acero API 5L X65 muestra “API 2” a las velocidades de rotación de 100 RPM, 1000 RPM, 3000 RPM, 5000 RPM y 7000 RPM a temperatura ambiente.....	104
Figura 4.18 Curva de polarización potenciodinámica del acero API 5L X65 muestra “API 5” a las velocidades de rotación de 100 RPM, 1000 RPM, 3000 RPM, 5000 RPM y 7000RPM a temperatura ambiente.....	105
Figura 4.19 $i_{lim,H+}$ (a) y i_{lim,H_2CO_3} (b) teórica y experimental como una función de la velocidad de rotación elevado a una potencia de 0.7 en una solución acuosa 3% NaCl saturada con CO ₂ de la muestra “API 1” en base a los datos de las tablas 4.6 y 4.7.....	107
Figura 4.20 $i_{lim,H+}$ (a) y i_{lim,H_2CO_3} (b) teórica y experimental como una función de la velocidad de rotación elevado a una potencia de 0.7 en una solución acuosa 3% NaCl saturada con CO ₂ de la muestra “API 2” en base a los datos de las tablas 4.6 y 4.8.....	108
Figura 4.21 $i_{lim,H+}$ (a) and i_{lim,H_2CO_3} (b) teórica y experimental como una función de la velocidad de rotación elevado a una potencia de 0.7 en una solución acuosa 3% NaCl saturada con CO ₂ de la muestra “API 5” en base a los datos de las tablas 4.6 y 4.9.....	110
Figura 4.22 Valores de medición del potencial de corrosión E_{corr} como una función de número de Reynolds para la calibración con el acero 1018 comercial.....	112
Figura 4.23 Valores de medición del potencial de corrosión E_{corr} como una función del número de Reynolds para la muestra 1 (API1) del acero API 5L X65.....	112
Figura 4.24 Valores de medición del potencial de corrosión E_{corr} como una función del número de Reynolds para la muestra 2 (API2) del acero API 5L X65.....	113

Figura 4.25 Valores de medición del potencial de corrosión E_{corr} como una función del número de Reynolds para la muestra 5 (API5) del acero API 5L X65.....	113
Figura 4.26 Curva de polarización potenciodinámica del acero API 5L X65 muestra “API 27” a las velocidades de rotación de 100 RPM, 1000 RPM, 3000 RPM, 5000 RPM y 7000RPM a temperatura de 60°C.....	114
Figura 4.27 $i_{lim,H+}$ (a), i_{lim,H_2CO_3} (b) y (c) teóricas y experimentales como una función de la velocidad de rotación elevado a una potencia de 0.7 en una solución acuosa 3% NaCl saturada con CO_2 de la muestra “API 27” en base a los datos de las tablas 4.11 y 4.12.....	117
Figura 4.28 Valores de medición del potencial de corrosión E_{corr} como una función del número de Reynolds para la muestra 27 (API27) del acero API 5L X65.....	119
Figura 4.29 Curvas de polarización potenciodinámicas en una solución acuosa 3% NaCl satura con CO_2 a diferentes temperaturas de las muestras API1 y API 27.....	121
Figura 4.30 E_{corr} obtenidos a partir de las curvas de polarización catódica de la muestra 1 (figura 4.23) y la muestra 27 (figura 4.28), a diferentes velocidades de rotación y temperatura, medidas en una solución acuosa 3% NaCl saturada con CO_2	122
Figura 4.31 Gráfico E vs t de la muestra 14, a 100 rpm en una solución acuosa NaCl 3% saturada con CO_2 por 96 horas.....	123
Figura 4.32 Gráfico E vs t de la muestra API 16, a 7000 RPM en una solución acuosa NaCl 3% saturada con CO_2 por 96 horas.....	124
Figura 4.33 Gráfico comparativo de E vs t de la muestra API 14 a 100 RPM, y muestra API 16 a 7000 RPM en una solución acuosa NaCl 3% saturada con CO_2	125

Figura 4.34 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 14”expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, a temperatura ambiente.....	126
Figura 4.35 Muestra “API14” expuesta por 4 días en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, a temperatura ambiente, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 30X y b) zona marcada en cuadro rojo a 1500X.....	127
Figura 4.36 a), b) Espectrogramas de la muestra “API14” expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, temperatura ambiente.....	129
Figura 4.37 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 16”expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 7000RPM, a temperatura ambiente.....	129
Figura 4.38 Muestra “API16” expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 7000RPM a temperatura ambiente, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 35X y b) 1500X c) 8000X.....	130
Figura 4.39 a), b) Espectrogramas de la muestra “API16” expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 7000RPM, temperatura ambiente.....	132
Figura 4.40 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 18”expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, a temperatura ambiente.....	132
Figura 4.41 Muestra “API18” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, a temperatura ambiente, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 35X y b) zona marcada en cuadro rojo a 1500X.....	133

Figura 4.42 Espectrograma de la muestra “API18” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, temperatura ambiente.....	134
Figura 4.43 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 20”expuesta por 144 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 7000RPM, a temperatura ambiente.....	134
Figura 4.44 Muestra “API20” expuesta por 144 horas en una solución 3% NaCl saturada con CO ₂ a 7000 RPM a temperatura ambiente, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 35X b) zona marcada en cuadro rojo a 3000X c) 3000X.....	135
Figura 4.45 Espectrograma de la muestra “API20” expuesta por 144 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 7000RPM, temperatura ambiente.....	136
Figura 4.46 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 26”expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, a temperatura de 60°C.....	137
Figura 4.47 Muestra “API26” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, a temperatura de 60°C, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 50X y b) 2000X.....	138
Figura 4.48 Espectrograma de la muestra “API26” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, temperatura de 60°C.....	139
Figura 4.49 Mapping por WDS para la muestra “API26” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO ₂ a 100RPM, a temperatura de 60°C.....	141

Figura 4.50 Espectrómetro WDS puntual para la muestra “API26” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 100RPM, a temperatura de 60°C.....142

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2.1 Una comparación del EDR y ECR.....28

Tabla 2.2 Tabla que muestra el % atómico obtenido por EDAX de dos muestras de un acero API 5L/X42.....32

Tabla 2.3 Fases metalúrgicas y micro constituyentes en el acero.....52

Tabla 3.1 Relación para el cálculo del tamaño de grano “G”.....69

Tabla 4.1 Análisis Químico de acero API 5L X 65, mediante Espectrometría de Emisión por chispa.....85

Tabla 4.2 Composición química en base a la norma API 5L para tuberías soldadas y sin costura.....85

Tabla 4.3 Caracterización de la solución acuosa a 3% NaCl.....98

Tabla 4.4 Valores de densidad de corriente catódica I_c obtenidos de la lectura de un potencial de -0.86 V (ECS) a partir de la curva de polarización potenciodinámica de la figura 4.14 de una muestra del acero 1018 a diferentes velocidades de rotación.....100

Tabla 4.5 Datos de valores fisicoquímicos para el ion H⁺ y el compuesto H₂CO₃ a 25°C.....102

Tabla 4.6 Datos obtenidos de i_{lim,teo,H^+} y i_{lim,teo,H_2CO_3} teórica en base a la ecuación 2.28 y 2.29.....102

Tabla 4.7 Valores de densidad de corriente límite experimental $i_{lim,exp}$ obtenidos de la lectura de un potencial de -0.86 V (ECS) a partir de la curva de

polarización potenciodinámica de la figura 4.16 de la muestra “API 1” a diferentes velocidades de rotación.....	106
Tabla 4.8 Valores de densidad de corriente límite experimental $i_{lim,exp}$ obtenidos de la lectura de un potencial de -0.86 V (ECS) a partir de la curva de polarización potenciodinámica de la figura 4.17 de la muestra “API 2” a diferentes velocidades de rotación.....	107
Tabla 4.9 Valores de densidad de corriente límite experimental $i_{lim,exp}$ obtenidos de la lectura de un potencial de -0.86 V (ECS) a partir de la curva de polarización potenciodinámica de la figura 4.18 de la muestra “API 5” a diferentes velocidades de rotación.....	109
Tabla 4.10 Datos de valores fisicoquímicos para el ion H^+ y el compuesto H_2CO_3 a 60°C.....	115
Tabla 4.11 Datos obtenidos de i_{lim,teo,H^+} y i_{lim,teo,H_2CO_3} teórica en base a la ecuación 2.28 y 2.29.....	115
Tabla 4.12 Valores de densidad de corriente catódica experimental $i_{lim,exp}$ obtenidos de la lectura de un potencial de -0.86 V (ECS) a partir de la curva de polarización potenciodinámica de la figura 4.26 en la muestra “API 27” a diferentes velocidades de rotación.....	116
Tabla 4.13 Condiciones experimentales consideradas para el análisis del potencial a través del tiempo de un acero API 5L X65 en un solución 3% NaCl saturada con CO_2 a temperatura ambiente.....	123

RESUMEN

Los aceros grado API X5L de bajo carbono son empleados en la industria petrolera y están expuestos a ambientes marinos y gases como el CO_2 lo que promueve la corrosión. El propósito de este trabajo fue estudiar el efecto del flujo laminar y flujo turbulento en el proceso de corrosión de un acero API X5L 65, mediante el uso del electrodo de cilindro rotatorio (ECR) y curvas de polarización potenciodinámicas, el entorno de prueba para todos los experimentos fue una solución al 3% de NaCl saturada con CO_2 a temperatura ambiente y 60°C .

Analizando las curvas potenciodinámicas a diferentes velocidades de rotación (100, 1000, 3000, 5000 y 7000rpm) muestran que el aumento de la velocidad de rotación (V) aumenta el valor de la corriente límite (i_{lim}). Además se encontró que el proceso de corrosión está controlado por difusión, ya que se logró demostrar la dependencia lineal de la medida de i_{lim} con $V^{0.7}$.

Observaciones preliminares por microscopia electrónica SEM intentan demostrar la formación de una película de carbonato de hierro sobre la superficie del metal expuesto en el ambiente de prueba.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La presencia de CO_2 en agua da a lugar a la formación del ácido carbónico H_2CO_3 este ácido en presencia de condiciones de flujo turbulento es uno de los principales causantes de la corrosión en tuberías de acero al carbón con bajas concentraciones de carbón $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$.

La influencia del flujo en los procesos de corrosión es una cuestión importante a considerar en el diseño y funcionamiento del equipo industrial. Muchos procesos industriales implican el movimiento de líquidos corrosivos en contacto con las estructuras metálicas. Por ejemplo, el transporte de mezclas de hidrocarburos líquidos, gas y agua a través de tuberías. Esta influencia es compleja y muchas variables están involucradas. Muchas observaciones del flujo acelerado de corrosión han documentado problemas, sobre todo en las industrias del petróleo y el gas, donde el efecto de flujo y de los gases disueltos, tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S), y dióxido de carbono (CO_2), es importante¹⁹.

Fluidos que fluyen más allá de la superficie a menudo afectan la manera en la que corroe una aleación. Procesos examinados han incluido la corrosión del acero *dulce* en concentraciones de ácido sulfúrico, en agua oxigenada y en agua de mar. Una aceleración de la tasa de corrosión es causada por fluidos en movimiento, métodos que incluyen el uso de laboratorio han sido desarrollados para intentar definir el efecto de la velocidad de fluido.

Un tipo de geometría que ha sido usado para examinar el efecto de la velocidad de fluido en mecanismos y tasas de corrosión es el electrodo rotatorio. Hay tres tipos: el disco rotatorio, el hemisferio rotatorio, y el cilindro rotatorio dentro de un cilindro.

El procedimiento usado ha sido asumir que el efecto del flujo en la geometría de los modelos de laboratorio y el efecto del flujo en la tuberías cuando las tasas de transferencia de masa en las dos geometrías son iguales. La relación hidrodinámica correspondiente que expresa la velocidad de transferencia de masa en términos de números de Reynolds y de Schmidt es igual.

Dado que los perfiles de velocidad y las dependencias del factor de fricción en los números de Reynolds son diferentes en ambas geometrías, la hipótesis de equiparar directamente la relación de transferencia de masa en las dos geometrías es débil.

Por lo tanto, un enfoque diferente ha sido seguido para desarrollar un método de utilización de los resultados de un electrodo de cilindro rotatorio para determinar si y como el flujo de fluido puede estar afectando la velocidad de corrosión en la planta.

El conocimiento sobre el mecanismo de formación de siderita FeCO_3 , puede ayudar a nuevas hipótesis de mejora ya que constituye una capa protectora que limita el transporte de las especies reactivas a la superficie metálica, disminuyendo la velocidad de corrosión.

Investigadores como B. Mishra, S. Al-Hassan, D.L. Olson, y M.M. Salama, afirman que el efecto de la microestructura sobre la corrosión en estos ambientes es más evidente con el aumento de la temperatura, desde temperatura ambiente hasta los 60°C , ya que ocurre un mecanismo de control de la corrosión por activación, debido a la formación de una capa de carbonato de hierro (FeCO_3) no protectora¹.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 ESTADO DEL ARTE

La corrosión en una estructura metálica bajo flujo turbulento es compleja, pero este problema se ha estudiado principalmente en la industria del petróleo, en donde, el flujo y algunos gases son muy importantes en el comportamiento de los procesos fenómeno. Esta industria petrolera tiene procesos que implican el movimiento de líquidos corrosivos en estructuras metálicas, por ejemplo, el transporte de mezclas de hidrocarburos líquidos y gas con agua a través de tuberías.

En la figura 2.1 las diferentes pendientes, de la región entre las frecuencias altas y bajas, que se muestra en los diagramas de Bode, confirman la influencia que el flujo turbulento tiene sobre el proceso de corrosión².

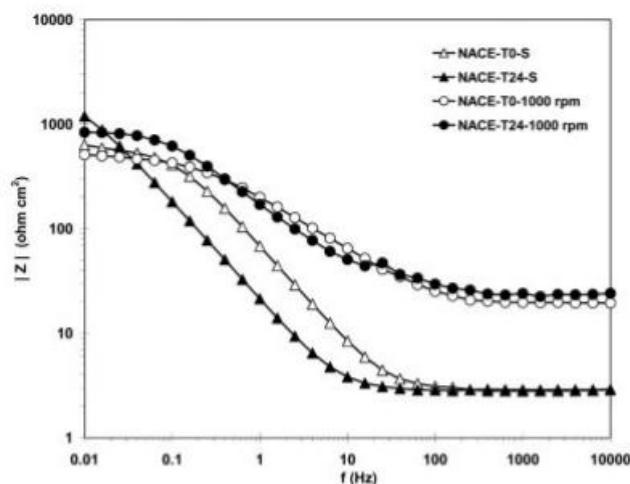


Figura 2.1 Medida del espectro EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica) como una función de tiempo, en un acero API X52 en una solución NACE saturada con H₂S, estática y 1000 rpm.

Los problemas de corrosión acelerada por flujo se han estudiado con diversos alcances en los últimos 20 años. Donde los objetivos que se han enfocado a estudiar para la industria del petróleo son el efecto del flujo y los gases disueltos, tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2).

El tipo más común de las condiciones de flujo que se encuentran en procesos industriales es el turbulento, y de acuerdo con el aumento de la necesidad de describir la corrosión de metales en condiciones de flujo turbulento algunos sistemas hidrodinámicos de laboratorio se han utilizado con diferentes grados de éxito

Por ejemplo en la figura 2.2 un chorro de gas que incide, a presiones de gas mucho más altos, también es relevante para intercambiadores de calor y, en particular, en condiciones anormales en un reactor nuclear refrigerado por líquido. La experimentación para presentar este sistema fue llevado a cabo en una celda PVDF (fluoruro de polivinilideno) con una capacidad de 1 dm^3 que se muestra esquemáticamente en la figura 2.2 (Poulson, 1983, 1993, 1994)³.

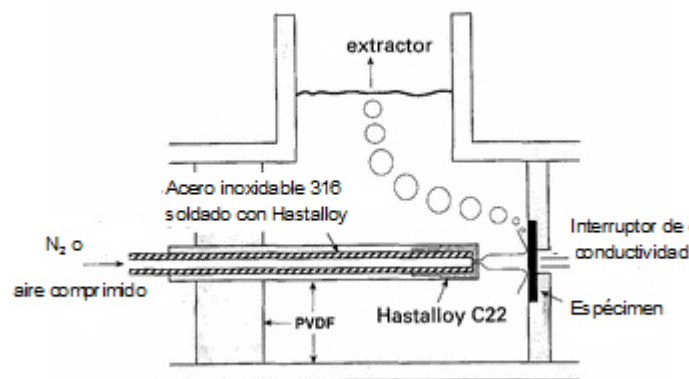


Figura 2.2 Diagrama Esquemático de una celda en la que se incide un chorro de gas sumergido.

Entre estos sistemas hidrodinámicos, el electrodo de cilindro rotatorio (ECR), segmentos de tubería, segmentos de tubos concéntricos, chorros que

inciden sumergidos y lazos de circuito cerrado se han utilizado y han sido importantes en la mejora del entendimiento del proceso de corrosión que tienen lugar en condiciones de flujo turbulento.

El uso del ECR, como un sistema de ensayo hidrodinámico de laboratorio, ha ido ganando popularidad en los estudios de corrosión. Esta popularidad se debe a sus características, tales como, que opera principalmente en condiciones de flujo turbulento, tiene una bien entendida propiedades de transferencia de masa y es relativamente fácil de construir y operar.

La corrosión por CO_2 en líneas de producción de hidrocarburos y transporte es difícil de entender, predecir y controlar. Los hidrocarburos se transportan desde las reservas en tuberías en forma de mezclas multifásicas complejas (gas, líquidos y sólidos) con diferentes tipos de flujo, que debido a la hidrodinámica turbulenta, pueden causar erosión y corrosión.

Para reemplazar, reparar y mantener en uso esas tuberías se necesita de mucho trabajo y esfuerzo extremadamente costoso. Es por ello que muchos investigadores han enfocado sus estudios a la protección de la corrosión en ambientes por CO_2 .

Para acceder y predecir la corrosión en producción de crudo y gas, es necesario definir la química de la reacción de corrosión. En la mayoría de las situaciones el tipo de producto de corrosión formado en la superficie del acero define el paso limitante de la reacción corrosiva. El producto puede ser FeCO_3 , una de las diferentes formas de FeS (en el caso de presencia de H_2S) o en ocasiones Fe_3O_4 ^[4].

En estudios realizados por Nesic et al, 2000, para la comprensión general de los mecanismos de corrosión de CO_2 , se observó que la transferencia de masa es importante sobre todo a $\text{pH} < 5$, cuando afecta a las corrientes limitantes para la reducción de H^+ . Estudiando la comparación del cilindro rotatorio y pruebas con tubería de flujo para flujos sensibles a la

corrosión por dióxido de carbono con un acero API 5L grado X 65, se hizo la caracterización para ambas geometrías de flujo fue posible obtener claras corrientes límites de transferencia de masa (figura 2.3).

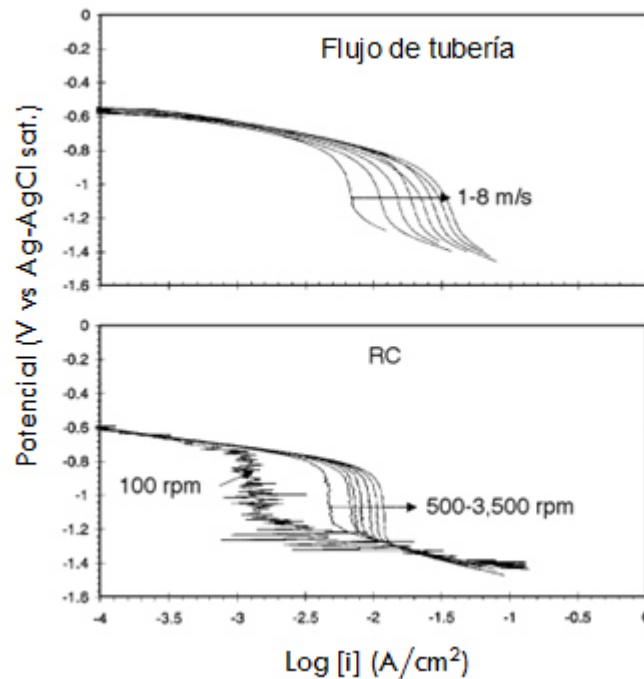


Figura 2.3 Barrido potenciodinámico; efecto de la velocidad en las densidades de corriente límite de transferencia de masa; agua, solución de NaCl al 1%, pH 3, T= 20°C, PN₂= 1bar

Donde se obtuvo una buena concordancia entre los coeficientes de transferencia de masa medidos y los predichos utilizando las correlaciones correspondientes para el flujo de la tubería recta y la correlación de Eisenberg para la geometría del cilindro rotatorio⁵.

Las medidas y cálculos de los coeficientes de transferencia de masa como una función de velocidad son mostrados en la figura 2.4.

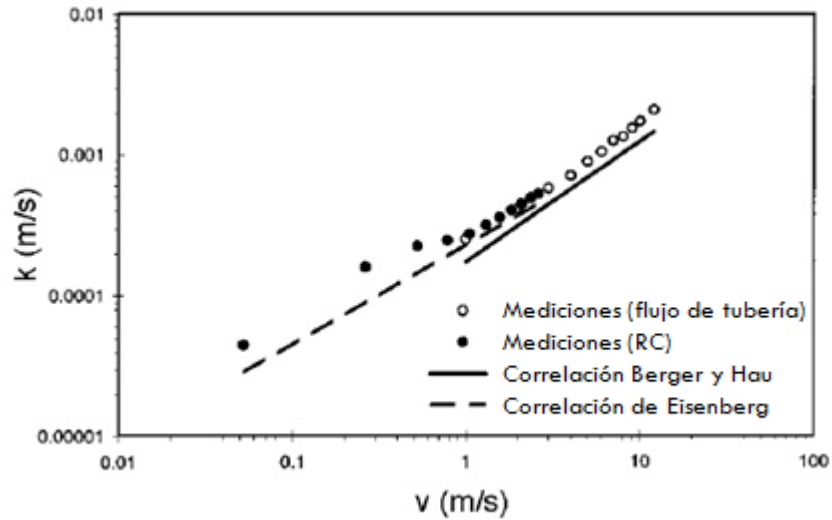


Figura 2.4 Coeficiente de transferencia de masa medida y proyectada como una función de v (m/s) para los dos geometrías de flujo. $T=20^{\circ}\text{C}$,

El número de Reynolds crítico, Re , para la transición de flujo laminar a turbulento es aproximadamente 200, para una superficie lisa de ECR en laboratorio.

Una comparación de características cuantitativas se ha hecho en la tabla y puede verse que el ECR es particularmente bien adaptable para estudios de altas transferencias de masa o flujo turbulento⁶.

Características		EDR	ECR	
Número Crítico de Reynolds, $Re=Ux/\nu$		2×10^5	200	
Dimensión crítica, x		radio	diámetro	
Factor de fricción $f/2$, flujo laminar		$0.62Re^{-0.5}$	$2Re^{-1.0}$	
Factor de fricción $f/2$, flujo turbulento		$0.0265Re^{-0.2}$	$0.079Re^{-0.3}$	
Correlación de transferencia de masa:	flujo laminar	$Sh=0.62Re^{0.5}Sc^{0.33}$	$Sh=0.97Re^{0.64}Sc^{0.33}$	
	flujo turbulento	$Sh=0.62Re^{0.8}Sc^{0.33}$	$Sh=0.97Re^{0.7}Sc^{0.356}$	
Variación transferencia de masa; $MT\alpha U^n$, $MT\alpha r^m$	flujo laminar	$n=0.5, m=0$	$n=0.33, m=0.4$	$m=0.2$
	flujo turbulento	$n=0.9, m=0.8$	$n=0.7(\text{liso})$	
			$n \rightarrow 1.0 (\text{áspero})$	
Datos de un típico electrodo:	r(cm)	10	10	
	A(cm ²)	314	3948	
	ω (rpm)	95.5	95.5	
	U (cm s ⁻¹)	100	100	
	regimen de flujo	laminar	turbulento	
	regimen de flujo	10^5	2×10^5	
	$f/2$	1.96×10^{-3}	2.03×10^{-3}	

Tabla 2.1 Una comparación del EDR y ECR.

Las investigaciones acerca de estos sistemas hidrodinámicos han demostrado que el mecanismo de corrosión para el acero de carbono exhibe una dependencia significativa en la transferencia de masa. Esto ha llevado a varios investigadores para sugerir el uso de análisis adimensional como un medio de relación experimentos a escala de laboratorio al comportamiento de la corrosión a escala industrial.

De acuerdo con el análisis propuesto por Schmitt y Mendoza, es posible establecer las diferentes reacciones catódicas que participan en un sistema controlado por la transferencia de masa bajo condiciones de flujo turbulentas⁷.

Los aceros de bajo carbono como los API5L X65 han sido objeto de investigación en sistemas hidrodinámicos de flujo turbulento, estudiando el efecto del CO₂, del pH y los cambios de temperatura sobre el proceso de corrosión. Además los resultados experimentales dieron lugar a un modelo mecanístico de la corrosión por CO₂⁸.

La siguiente figura se observa la ausencia de una fuerte dependencia del pH de la disolución anódica del hierro en ambientes que contienen CO_2 , esto se confirmó en el conjunto de experimentos con tuberías de acero de bajo carbono (figura 2.5).

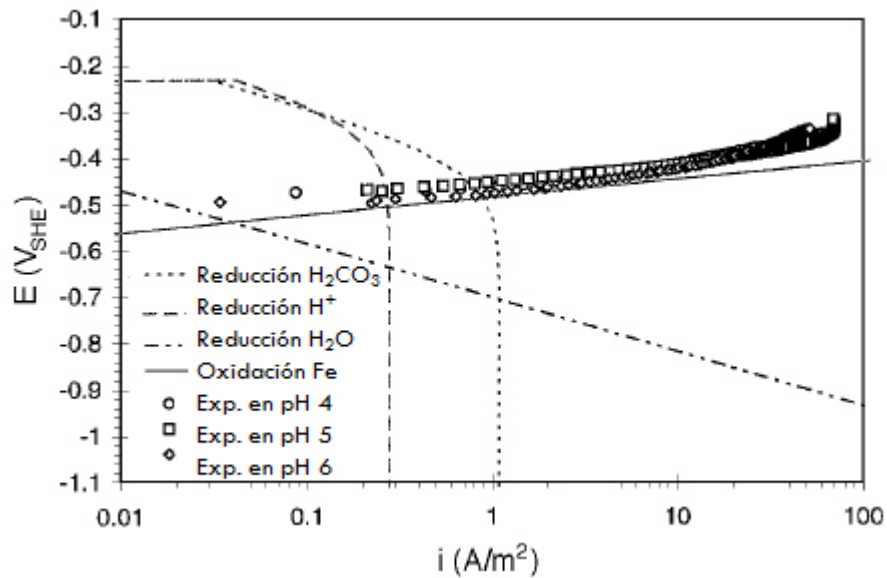


Figura 2.5 Efecto del pH la reacción de disolución del hierro en una solución CO_2 , agua 3% NaCl, $\text{PN}_2 = 1\text{bar}$ (100kPa), $T=20^\circ\text{C}$, utilizando un acero API X65 estático.

La reacción anódica que se muestra en la figura, no se aceleró significativamente a temperaturas más altas. Experimentos similares se repiten muchas veces sin obtener una dependencia consistente de la disolución anódica en la temperatura (figura 2.6).

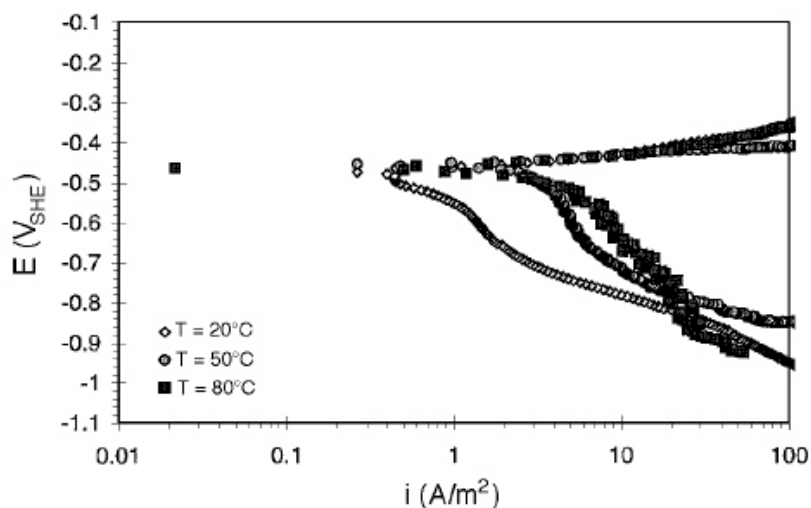


Figura 2.6 Efecto de la temperatura en solución CO_2 , agua 1%NaCl, $\text{PCO}_2=1\text{bar}$, $\text{pH}=5$, utilizando un acero API X65 estático.

Algunos trabajos presentan resultados electroquímicos obtenidos durante el estudio de la corrosión de varios aceros típicos en tuberías como los grados X52, X60, X65 y X70, sumergidos en una solución de 3% en peso NaCl saturado con CO_2 a 20°C bajo las condiciones de flujo controladas estático y turbulento (figura 2.7 y 2.8). Con el fin de controlar las condiciones hidrodinámicas del sistema, analizando la variación del potencial de corrosión, E_{corr} con el tiempo, se utilizó un electrodo de cilindro rotatorio, ECR⁹.

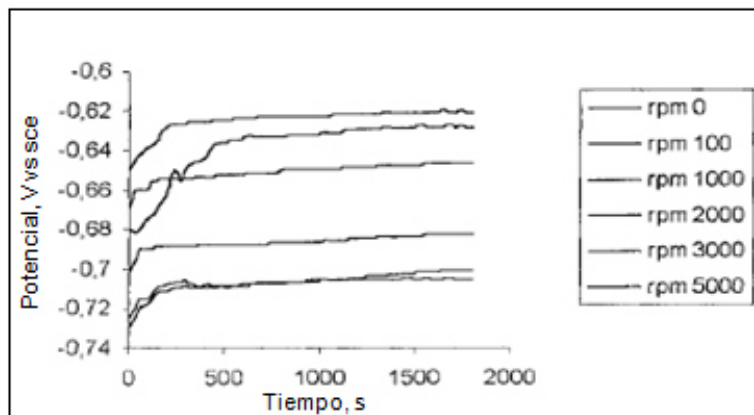


Figura 2.7 Potencial de corrosión de un acero API X 65 como una función de la velocidad de rotación en una solución 3% NaCl saturada con CO_2 , $\text{pCO}_2=0.7\text{bar}$, $\text{pH}=3.9$, 20°C

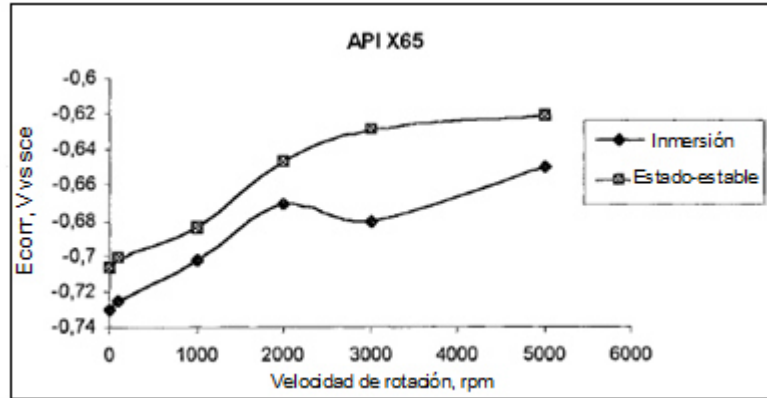
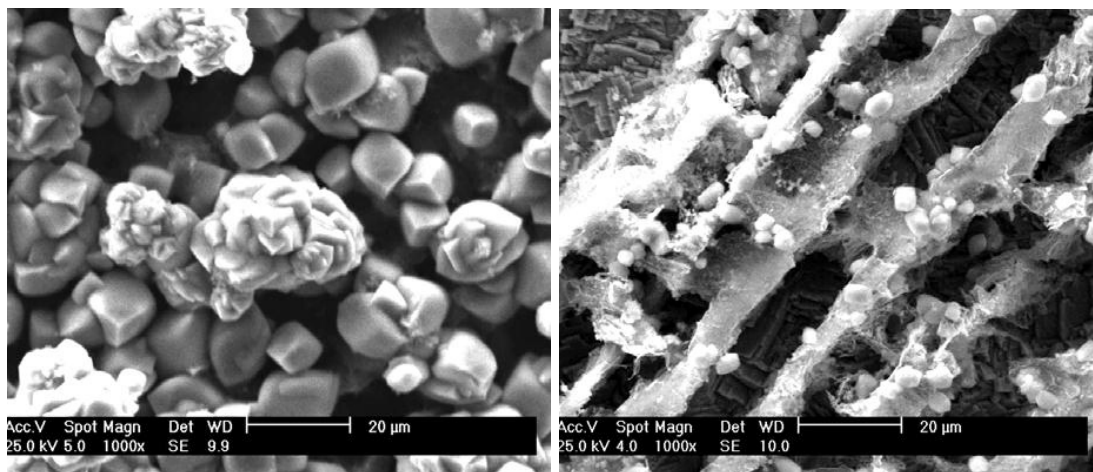


Figura 2.8 Potencial de corrosión, E_{corr} del acero APIX 65 como una función de la velocidad del electrodo de cilindro rotatorio en una solución 3% NaCl saturada con CO_2 , pCO_2 - 0.7 bar, pH- 3.9, 20°C.

La corrosión por CO_2 constituye uno de los mecanismos de degradación más comunes, y que origina falla, en los procesos de producción y transporte de petróleo. Se ha encontrado que al someter a un tiempo determinado los aceros APIX 5L en una solución de NaCl saturada con CO_2 , se obtiene la formación de un producto de corrosión correspondiente a carbonato de hierro¹⁰.



a)

b)

Figura 2.9 Morfología obtenida por MEB de dos muestras de un acero API 5L B/X42, luego de 312 h de inmersión en solución de NaCl 3,5% en peso, saturada con CO_2 , pH de 3,5 y 45°C.

Muestra	%C	%O	%Mn	%Fe
Acero B	18,33	60,71	0,35	20,61
Acero M	20,96	59,44	0,38	19,22

Tabla 2.2 Tabla que muestra el % atómico obtenido por EDAX de dos muestras de un acero API 5L/X42.

Los análisis por EDAX mostraron que el producto de corrosión corresponde a carbonato de hierro (Fe 20%atom, C 20% atom y O 60% atom).

2.2 ECUACIÓN DE NERNST

La ecuación de Nernst expresa la fem (serie de la fuerza electromotriz) de una celda en términos de actividades de los productos y reactivos que toman lugar en la reacción. Considerando una reacción general:



Donde M_1 y M_2 representan electrodos metálicos.

El cambio de energía libre (ΔG) de una reacción está dada por la diferencia en la energía libre molar de productos y reactivos:

Ecuación 2.2
$$\Delta G = \sum n_i \Delta G(i) - \sum n_j \Delta G(j)$$

Por lo que, el cambio de energía libre para una reacción puede ser expresada:

Ecuación 2.3
$$\Delta G^0 = (G_{M_2}^0 + G_{M_1^{n+}}^0) - (G_{M_1}^0 + G_{M_2^{n+}}^0)$$

Energías libres de cualquier metal, como M_1 en su estado estándar y el estado arbitrario están relacionadas a través de la siguiente ecuación:

Ecuación 2.4
$$G_{M_1} - G_{M_1}^0 = RT \ln a_{M_1}$$

Donde a_{M_1} es la actividad del metal M_1 , R es la constante universal de los gases (8.314 J/grado mol), y T es la temperatura en grados kelvin K (273.16+ t°C).

Ecuación 2.5

$$\Delta G - \Delta G^{\circ} = (G_{M2} + G_{M2}^{\circ}) + (G_{M1^{n+}} + G_{M1^{n+}}^{\circ}) - (G_{M1} + G_{M1}^{\circ}) + (G_{M2^{n+}} + G_{M2^{n+}}^{\circ})$$

Ecuación 2.6

$$\Delta G - \Delta G^{\circ} = RT \ln \left[\frac{a_{M2} a_{M1^{n+}}}{a_{M1} a_{M2^{n+}}} \right]$$

Como $\Delta G = -nFE$ y $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$, la ecuación se convierte:

Ecuación 2.7

$$E - E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{M1} a_{M2^{n+}}}{a_{M2} a_{M1^{n+}}} \right]$$

Ecuación 2.8

$$E - E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{\text{productos}}}{a_{\text{reactivos}}} \right]$$

La ecuación de Nernst es reescrita para cumplir con la convención de signos de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)¹¹.

Ecuación 2.9

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{productos de actividades estado oxido}}{\text{productos de actividades estado reducido}} \right]$$

2.3 DIAGRAMA DE POURBAIX

Diagramas potencial-pH son llamados diagramas de Pourbaix en honor al nombre de su creador Marcel Pourbaix, científico Belga de origen ruso especializado en corrosión. Estos diagramas representan la estabilidad de un metal como una función de potencial y pH. Éstos son análogos a los diagramas de fases de equilibrio, donde la estabilidad de varias fases se muestra como una función de temperatura y porcentaje de composición del metal. Similarmente, una combinación particular de pH y potencial, una fase estable puede ser determinado del diagrama de Pourbaix.

En éstos diagramas, el potencial de reducción del sistema de corrosión es graficado en el eje vertical y el pH en el eje horizontal.

Basados en la ecuación de Nernst, ecuaciones y datos de solubilidad para el metal y sus especies, como Fe , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4 , etc. en equilibrio y bajo condiciones termodinámicas estándar (usualmente agua a 25°C).

La presencia de agentes complejos, como por ejemplo, cloruros, bromuros, cianuros, amoníaco, carbonatos, etc., pueden modificar notablemente las regiones de estabilidad en los diagramas de Pourbaix debido a la formación de compuestos con el metal de altamente estables en disolución o de sales disueltas. Por lo que en los diagramas aparecen nuevos dominios para las especies iónicas en disolución que ocupan espacios más amplios que los correspondientes a los sistemas metal-agua a 25°C y en condiciones estándar.

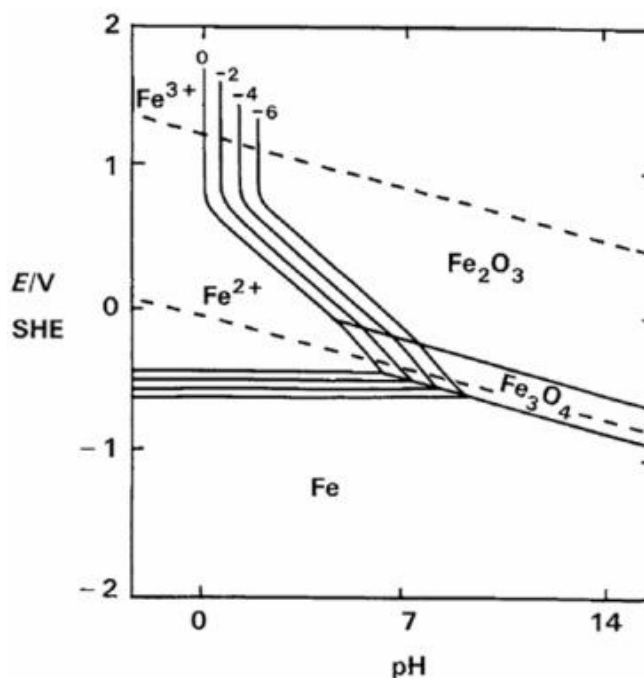


Figura 2.10. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Fe-H}_2\text{O}$ a 25°C .

Como se observa en el diagrama anterior existen tres tipos de líneas en los diagramas de Pourbaix, cada una representa un equilibrio entre dos especies.

- Líneas horizontales: Indican reacciones con dependencia solamente del potencial.
- Líneas verticales: Indican reacciones con dependencia solamente del pH.
- Líneas oblicuas: indican reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH.

La concentración de todos los iones metálicos se asume que es 10^{-6} mol por litro de solución. A concentración más baja, la corrosión no debe ocurrir.

El poder oxidante incrementa con el incremento del potencial.

Las líneas de hidrógeno y oxígeno están indicadas en los diagramas de Pourbaix por líneas punteadas.

2.3.1 USOS DE LOS DIAGRAMAS DE POURBAIX

Los diagramas de Pourbaix son particularmente útiles en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos, ya que permiten predecir zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal un medio determinado.

En la zona de inmunidad el metal Fe se encuentra perfectamente preservado y termodinámicamente estable. La zona de corrosión activa se caracteriza por el predominio de las reacciones de oxidación, que causan la destrucción por combinación o disolución continua del material. La zona de pasivación, corresponde a una zona de corrosión, en donde la fase formada constituye una película protectora, que evita que avance el proceso de corrosión, pero la formación de imperfecciones en ésta zona conlleva a la aparición de corrosiones localizadas como las picaduras.

2.3.2 SISTEMA $\text{Fe}-\text{CO}_3^{2-}-\text{HCO}_3^--\text{H}_2\text{O}$

En el estudio de la conducta de la disolución del hierro en soluciones de carbonatos-bicarbonatos durante el proceso de corrosión bajo tensión, es necesario tener diagramas que establezcan los diferentes equilibrios que

puedan existir entre el hierro y un medio de CO₂-agua, a temperaturas diferentes a la de 25°C.

Los diagramas ya publicados son algo restringidos, en el sentido en que éstos han sido publicados en la mayoría de las veces a la temperatura de 25°C. Además existen publicaciones con muy pocos datos termodinámicos relevantes a alta temperatura para un sistema de corrosión Fe-CO₃²⁻-HCO₃⁻-H₂O.

La determinación experimental de los cambios de energía libre para reacciones en sistemas acuosos a temperaturas elevadas, son complejas, ya que mucho de los electrodos de indicadores o de referencia no se comportan reversiblemente a temperaturas altas.

Sin embargo, es posible obtener cálculos validos que superen estas deficiencias, con el uso de los métodos de Salvi y de Bethune o la aproximación de Criss y Cobble, éste último será discutido y utilizado en los siguientes cálculos¹².

2.3.3 CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA pH POTENCIAL PARA EL SISTEMA Fe-CO₂-H₂O

Se ha generado un diagrama de equilibrio pH-potencial para el sistema hierro- bióxido de carbono-agua a 25°C, considerando como sustancias sólidas solamente al Fe, FeCO₃, Fe₃O₄ y Fe₂O₃.

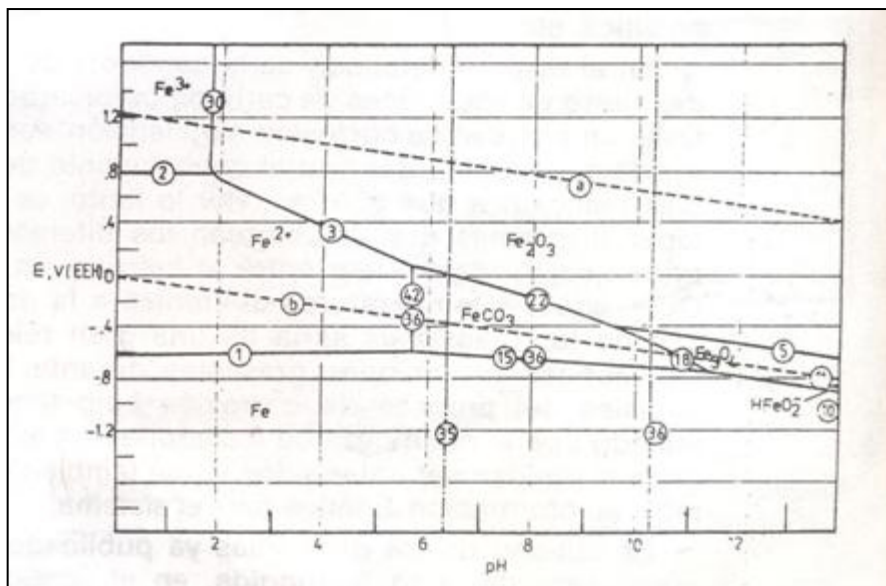


Figura 2.11 Diagrama pH-potencial para el sistema Fe-H₂O-CO₂ a 25°C

La figura muestra el dominio de estabilidad del hierro como metal. Su dominio de estabilidad termodinámica a 25°C y para una presión atmosférica, no tiene una parte común con la del agua. Inestable en presencia de agua y en un gran número de soluciones acuosas no-oxidantes, el hierro se corroería por lo tanto en tales soluciones con la evolución de hidrógeno para valores de pH ácidos; al aumentar el pH el hierro se cubre con películas de óxido y de carbonato.

Siempre que el hierro se encuentra en contacto con soluciones acuosas que contienen ácido carbónico, bicarbonato o carbonatos se pueden formar el carbonato ferroso FeCO₃.

2.4 LA QUÍMICA DEL DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂) EN AGUA

Cuando el CO₂ gas se encuentra en contacto con el agua, varios equilibrios químicos se llevan a cabo:

A) CO₂ gas (CO_{2(g)}) es disuelto en agua (CO_{2(ac)})

Ecuación 2.10 CO_{2(g)} → CO_{2(ac)}

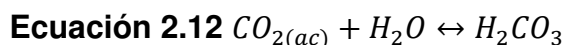
Esta reacción obedece la ley de Henry, la disolución constante (K_d) como:

Ecuación 2.11

$$K_d = \frac{[CO_{2(aq)}]}{P_{CO_{2(g)}}}$$

Donde, $[CO_{2(aq)}]$ denota la concentración molar de dióxido de carbono disuelto (mol/dm^3) y $P_{CO_{2(g)}}$ la presión parcial del gas CO_2 (en bar).

B1) El $CO_{2(aq)}$ disuelto puede reaccionar con el agua formando el ácido carbónico correspondiente (H_2CO_3), de acuerdo a la siguiente reacción, conocida como reacción de “hidratación”.



Para esta reacción, una velocidad de avance constante K_1 (seg^{-1}) y una velocidad hacia atrás constante K_{-1} (seg^{-1}) pueden ser medidos, y la “hidratación” constante (K_{hyd}) se define como:

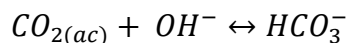
Ecuación 2.13

$$K_{hyd} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

Se ha encontrado que K_{hyd} varía ligeramente con la temperatura. Un valor de 2.58×10^{-3} a 20°C y un valor de 2.31×10^{-3} a 300°C han sido determinados para esta constante.

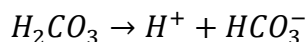
El valor reducido de K_{hyd} significa que la reacción de hidratación CO_2 puede ser considerado como un proceso lento y por lo tanto puede ser la etapa determinante de la velocidad (rds) para reacciones posteriores.

B2) A pH alcalino otra reacción de hidratación puede ser posible:

Ecuación 2.14

Esta reacción es predominante solo a valores de pH arriba de 8 o 9.

C) Una vez que el H_2CO_3 es formado, puede ser dissociado de acuerdo a:

Ecuación 2.15

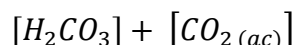
La disociación constante para esta reacción K_{a1} es definida por la concentración de las especies, en mol dm^{-3} , como:

Ecuación 2.16

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

Sin embargo, algunas de las técnicas experimentales empleadas en la medición del valor de K_{a1} se basan en la determinación de la cantidad total de dióxido de carbono disuelto en la solución. Por ejemplo mediar el H_2CO_3 formado inicialmente en equilibrio más el H_2CO_3 formado por la hidrólisis del $CO_{2(ac)}$ durante el curso de la valoración.

Ecuación 2.17



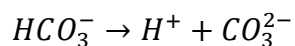
Debido a esta limitación experimental, dos conjuntos diferentes de datos para el valor de la constante “ K_{a1} ” pueden encontrarse. Hay los valores para la constante de disociación verdadera dada (ecuación) y los valores de una constante de disociación aparente (K'_{a1}) que toma en cuenta el H_2CO_3 total disuelto:

Ecuación 2.18

$$K'_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3] + [CO_{2(ac)}]}$$

D) La disociación del ion bicarbonato puede seguir adelante produciendo iones carbonato (CO_3^{2-}), de acuerdo a:

Ecuación 2.19



Con una disociación constante K_{a2} definida, en mol dm^{-3} , por la concentración de las especies como:

Ecuación 2.20

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$$

Determinación de las constantes K_{a1} y K_{a2} han sido de gran importancia en el campo de la química inorgánica¹⁹.

En la figura 2.12 se presenta un esquema del mecanismo de corrosión por CO_2 .

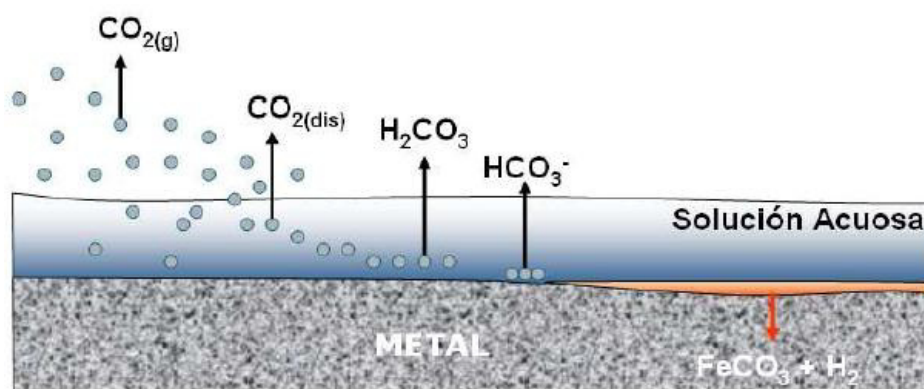


Figura 2.12 Esquema de corrosión por CO_2 o corrosión dulce.

2.5 ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)

El uso del electrodo de disco rotatorio (EDR) ha llevado a un desarrollo muy valioso de la comprensión de la electroquímica y fenómenos de transferencia de masa. Sin embargo, el EDR opera principalmente en condiciones de flujo laminar, y su uso en el estudio de sistemas de flujo turbulento fue cuestionada.

El electrodo de cilindro rotatorio (ECR) ha encontrado un amplio rango de variedad de aplicaciones en la investigación de procesos de corrosión bajo condiciones de flujo, especialmente, cuando un régimen de flujo turbulento debe de ser simulado naturalmente¹³.

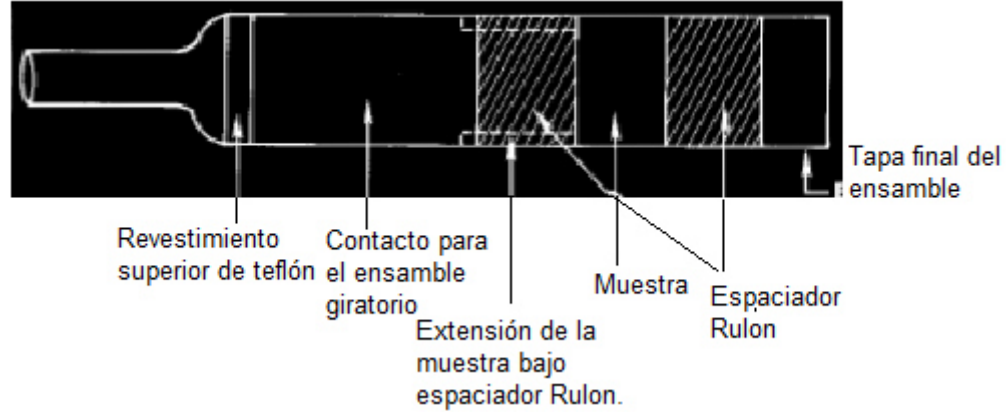


Figura 2.13 Esquema representativo del electrodo de cilindro rotatorio ECR.

2.6 EXPRESIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA PARA EL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR).

Eisenberg, Tobias y Wilke, basado en el estudio electroquímico de la reacción de reducción-oxidación de los iones $\text{Fe(CN)}_6^{3-} / \text{Fe(CN)}_6^{4-}$, en la superficie de los electrodos de cilindro rotatorio, determinaron la relación entre la medición de la densidad de corriente límite de una especie electroactiva “i” en solución ($i_{\text{lim},i}$) y la velocidad de rotación del electrodo de cilindro (u_{ECR}):

Ecuación 2.21

$$i_{\text{lim},i,\text{teo}} = 0.0791nFC_{b,i}d_{\text{RCE}}^{-0.3}v^{-0.344}D_i^{0.644}u_{\text{RCE}}^{0.7}$$

Donde, n es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica, F es la constante de Faraday, d_{ECR} es el diámetro del electrodo de cilindro, $C_{b,i}$ es la concentración en el volumen de la solución de las especies iónicas “i” involucradas en la reacción electroquímica, v es la viscosidad cinemática del ambiente y D_i es el coeficiente de difusión de las especies “i”. La ecuación para el ECR propuesta por Eisenberg y colaboradores predicha a una temperatura constante, una relación lineal entre la medición $i_{\text{lim},\text{teo},i}$ y la velocidad de rotación del electrodo a una potencia de 0.7:

Ecuación 2.22

$$i_{\text{lim},i} = A u_{\text{RCE}}^{0.7}$$

Donde la constante A es igual:

Ecuación 2.23
$$A = 0.0791nFC_{b,i}d_{ECR}^{-0.3}v^{-0.344}D_i^{0.644}$$

Los estudios de análisis de flujo del ECR indican que la longitud característica “l”, utilizado en el cálculo de los números adimensionales Re y Sh, es igual a el diámetro del cilindro (d_{ECR}). Entonces la ecuación (2.23) puede expresarse:

Ecuación 2.24
$$Sh_{i,ECR} = 0.0791Re_{ECR}^{0.7}Sc_i^{0.356}$$

2.6.1 COMPONENTE DEPENDIENTE DE FLUJO ($i'_{lim, diff}$) DEL i_{lim} MEDIDO EN CONDICIONES DE FLUJO TURBULENTO.

Si la concentración de O_2 disuelto se considera como insignificante, a continuación, las especies en solución capaz de ser reducidas son: H^+ , H_2CO_3 y H_2O . Como la concentración de H_2O se puede considerar constante y la velocidad de reducción de H^+ y H_2CO_3 lento, la influencia de la difusión de los reactivos, entonces es posible asumir que el componente de $i_{lim, diff}$ es el resultado de la siguiente adición.

Ecuación 2.25

$$i'_{lim, diff} = i'_{lim, H^+} + i'_{lim, H_2CO_3}$$

Donde i'_{lim, H^+} y i'_{lim, H_2CO_3} son las densidades de corriente limite teóricas en condiciones de flujo turbulento, para los iones H^+ y las moléculas H_2CO_3 respectivamente.

Estos componentes pueden ser definidos en condiciones turbulento de una manera análoga a Schmitt y Rothman hicieron para condiciones de flujo laminar en el electrodo de disco giratorio, pero utilizando la relación propuesta por Eisenberg para la transferencia de masa en ECR como se muestra en las ecuaciones 2.26 para el H^+ y 2.27 para H_2CO_3 ¹⁴.

Ecuación 2.26

$$i'_{lim,H^+} = nFC_{b,H^+}d_{ECR}^{-0.3}v^{-0.344}D_{H^+}^{0.644}u_{ECR}^{0.7}$$

Ecuación 2.27

$$i'_{lim,H_2CO_3} = nFC_{b,H_2CO_3}d_{ECR}^{-0.3}v^{-0.344}D_{H_2CO_3}^{0.644}u_{ECR}^{0.7}$$

Turgoose, Cottis y Lawson basados en una buena crítica histórica sobre la hidratación del dióxido de carbono por Kern, han estudiado este equilibrio como una función del pH de la solución y la presión parcial del CO₂ de 1 bar. La figura 2.14 muestra las concentraciones calculadas de las diferentes especies carbónicas como una función del pH de la solución a 25°C y una presión parcial de 1 bar^[15]. $K_d = 0.03386 \text{ mol dm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$, $K_{hyd} = 0.00258$, $K_{a1} = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ y $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ ^[16].

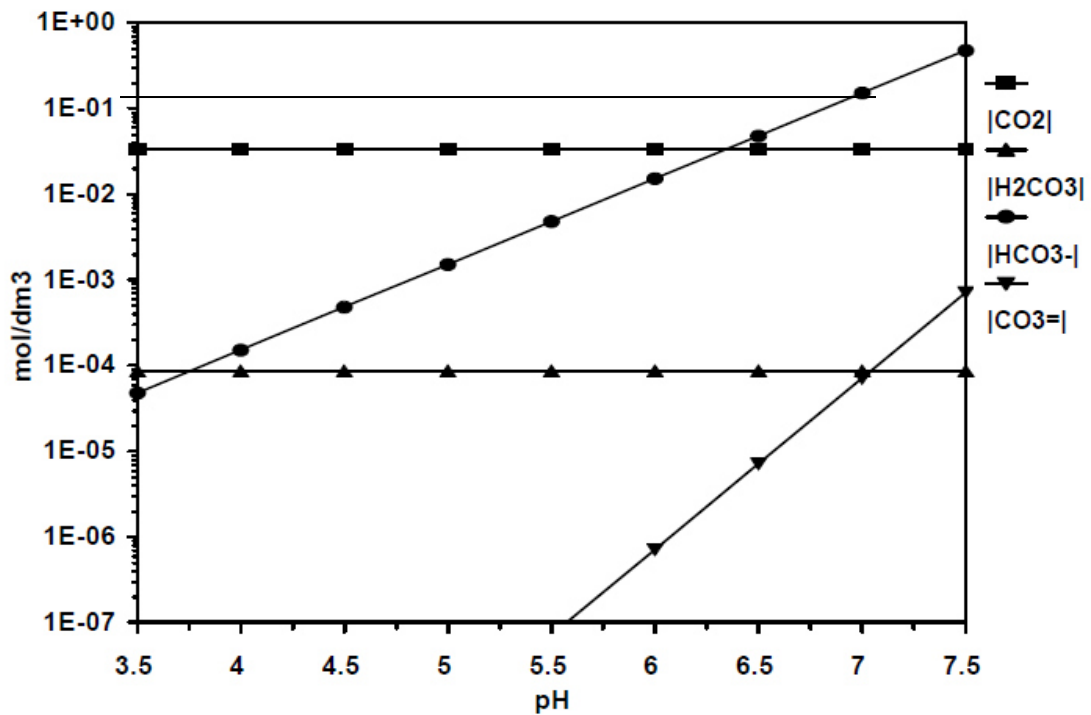


Figura 2.14 Cálculo de la concentración de las especies carbónicas en agua como una función del pH, 25°C, 1 bar.

La temperatura tiene un efecto en D y esto puede ser encontrado por la ecuación Stokes-Einstein:

Ecuación 2.28

$$D = D_{ref} \times \frac{T}{T_{ref}} \times \frac{\mu_{ref}}{\mu}$$

Para la temperatura de referencia $t_{ref} = 20^{\circ}\text{C}$ la viscosidad dinámica del agua es $\mu_{ref} = 1.002 \text{ kg}/(\text{ms})^{17}$ y el coeficiente de difusión para los iones H^+ es $D_{ref}(\text{H}^+) = 9.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{18}$.

La densidad del agua como una función de temperatura fue calculada como:

Ecuación 2.29 $\rho = 1,152.3 - 0.5116 \times T$

Y la viscosidad del agua¹⁸:

Ecuación 2.30 $\mu = \mu_{ref} \times 10^{\frac{1.3272(20-t) - 0.001053(20-t)^2}{T+105}}$

El coeficiente de difusión para el H_2CO_3 en agua ($D_{\text{H}_2\text{CO}_3}$) es calculado del valor de referencia $1.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 25°C y la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación 2.28)8.

2.7 FLUJO LAMINAR Y FLUJO TURBULENTO

Un flujo lento y uniforme se conoce como flujo laminar, mientras que un flujo rápido y caótico se conoce como flujo turbulento.

Cuando el gradiente de velocidad es bajo, la fuerza de inercia es mayor que la de fricción, las partículas se desplazan pero no rotan, o lo hacen pero con muy poca energía, el resultado final es un movimiento en el cual las partículas siguen trayectorias definidas y todas las partículas que pasan por un punto en el campo del flujo siguen la misma trayectoria. Este tipo de flujo fue identificado por O. Reynolds y se denomina “laminar”, que quiere decir que las partículas se desplazan en forma de capas o laminas.

Al aumentar el gradiente de velocidad se incrementa la fricción entre partículas vecinas al fluido, y estas adquieren una energía de rotación

apreciable, la viscosidad pierde su efecto, y por la rotación de las partículas cambia de trayectoria. Entonces al pasar de una trayectoria a otra, las partículas chocan entre sí y cambian de rumbo en forma errática. Éste tipo de flujo se denomina “Turbulento”.

El tipo de flujo puede predecirse mediante el cálculo de un número sin dimensiones, el número de Reynolds, que relaciona las variables más importantes que describen un flujo: velocidad, longitud de la trayectoria del flujo, densidad de fluido y viscosidad.

Una razón importante para crear un flujo turbulento es promover la mezcla en aplicaciones como:

1. Mezcla de dos o más fluidos.
2. Aceleración de reacciones químicas
3. Aumento de la transferencia de calor hacia un fluido o fuera de éste²⁰.

El movimiento de un fluido en condiciones laminares puede ser descrito como un fluido de viscosidad μ , contenida entre dos placas paralelas. Esta situación se ilustra en la figura 2.15. Las dos placas paralelas están separados por una distancia h , uno de ellos permanece estático mientras que la segunda placa está en movimiento a una velocidad constante U , respecto a la placa estática. La presión se supone que es constante en todo el fluido.

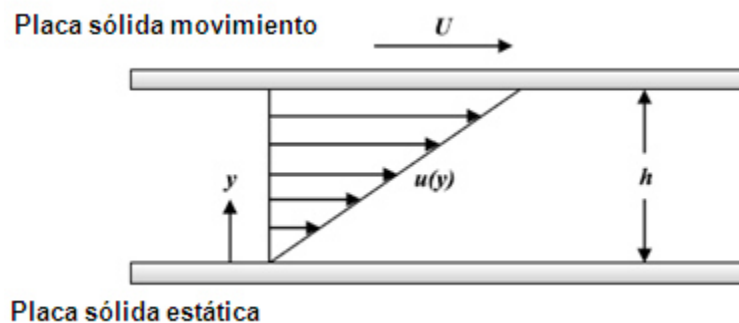


Figura 2.15 Fluido de una viscosidad μ contenida entre dos placas paralelas separadas una distancia h . La placa superior se mueve a una velocidad

constante U y la placa inferior permanece estática, e indica la distancia desde la placa estática a lo largo de h y $u(y)$ indica la velocidad distribución en el fluido a lo largo de la dirección y . Condiciones de flujo laminar³³.

Ecuación 2.31

$$u(y) = \frac{y}{h} U$$

Para mantener el movimiento de la placa en constante movimiento, es necesario aplicar una fuerza en la dirección del movimiento. Esta fuerza tiene que estar en equilibrio con la fuerza de fricción en el fluido. La fuerza de fricción por unidad de área o esfuerzo cortante por fricción (τ) está dada por la ley de fricción de Newton:

Ecuación 2.32

$$\tau = \mu \frac{du}{dy}$$

De la ecuación (2.32) es posible ver que (τ) es directamente proporcional a la viscosidad (μ) del fluido. Entonces, todos los parámetros que afecte μ , temperatura por ejemplo, afectará directamente el valor de τ . El esfuerzo cortante en la pared de la placa estática, cuando $y=0$, es conocida como “esfuerzo cortante en la pared” (τ_w)¹⁹.

2.7.1 NÚMERO DE REYNOLDS (Re)

Osborne Reynolds fue el primero en demostrar que un flujo laminar o turbulento puede ser predicho si se conoce la magnitud de un número adimensional, conocido como número de Reynolds (Re). La ecuación (2.33) muestra la definición básica del número de Reynolds.

Ecuación 2.33

$$Re = \frac{ul}{\nu}$$

Donde u es la velocidad del fluido y ν es la viscosidad cinemática del fluido. La viscosidad cinemática está dada por:

Ecuación 2.34
$$\nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Donde μ y ρ son la viscosidad y la densidad del fluido, respectivamente.

Se puede demostrar que el número de Reynolds no tiene dimensiones al sustituir unidades estándar SI en la ecuación (2.35)

Ecuación 2.35

$$Re = \frac{ul\rho}{\mu} = u \times l \times \rho \times \frac{1}{\mu}$$

$$Re = \frac{m}{s} \times m \times \frac{kg}{m^3} \times \frac{m \cdot s}{kg}$$

Debido a que todas las unidades se pueden cancelar, Re es adimensional. Sin embargo, es esencial que todos los términos de la ecuación estén en unidades congruentes, con el fin de obtener el valor numérico correcto para Re .

El número de Reynolds es el cociente de la fuerza de inercia sobre un elemento de fluido, entre la fuerza viscosa.

La fuerza de inercia se deriva de la segunda ley de Newton del movimiento,

Ecuación 2.36

$$F = m \times a$$

La fuerza viscosa está relacionada con el producto de la tensión de corte por el área²⁰.

Los flujos que tienen un número de Reynolds grande, típicamente debido a una alta velocidad o a una baja viscosidad, o a ambas, tienden a ser turbulentos.

Aquellos fluidos que poseen una alta viscosidad y/o que se mueven a bajas velocidades tendrán un número de Reynolds pequeño y tenderán a ser laminares.

2.7.2 NÚMEROS CRÍTICOS DE REYNOLDS

Para aplicaciones prácticas en flujos de tuberías o ductos, se tiene que si el número de Reynolds para el flujo es menor que 2000, el flujo será laminar. También se tiene que si el número de Reynolds es mayor que 4000, se puede suponer que el flujo es turbulento.

Una característica distintiva entre el flujo laminar y el turbulento es que las pérdidas en el laminar son proporcionales a la velocidad promedio, mientras en el turbulento son proporcionales a una potencia de la velocidad que varía entre 1.7 a 2.0^{21} .

2.8 DEFINICIÓN DE ACERO

El acero es una aleación de hierro y carbono (máximo 2.11% de carbono), al cual se le adicionan variados elementos de aleación, los cuales le confieren propiedades mecánicas específicas para diferentes aplicaciones en la industria.

Los principales elementos de aleación son: cromo, tungsteno, manganeso, níquel, vanadio, cobalto, molibdeno, cobre, azufre y fósforo.

2.8.1 DIAGRAMA DE FASES Fe-Fe₃C

El diagrama de fase Fe-Fe₃C contiene cuatro fases sólidas; ferrita α , austenita, cementita (Fe₃C) y ferrita δ .

El hierro puro, al calentarse, experimenta dos cambios en la estructura cristalina antes de que se funda, a temperatura ambiente la forma estable

llamada ferrita o hierro α , tiene una estructura cristalina BCC (siglas en ingles de Body Centred Cubic o CCC Cúbica Centrada en el Cuerpo).

La ferrita experimenta una transformación polimórfica a austenita FCC (siglas en inglés de Face Centred Cubic CCC Cúbica Centrada en la Cara), o hierro γ a 912°C (1674°F). Esta austenita persiste a 1394°C (2541°F), temperatura a la cual la austenita FCC vuelve a una fase BCC conocido como ferrita δ que finalmente se funde a 1538°C (2800°F). Todos estos cambios son evidentes a lo largo del eje vertical izquierdo del diagrama de fases (Figura 2.16).

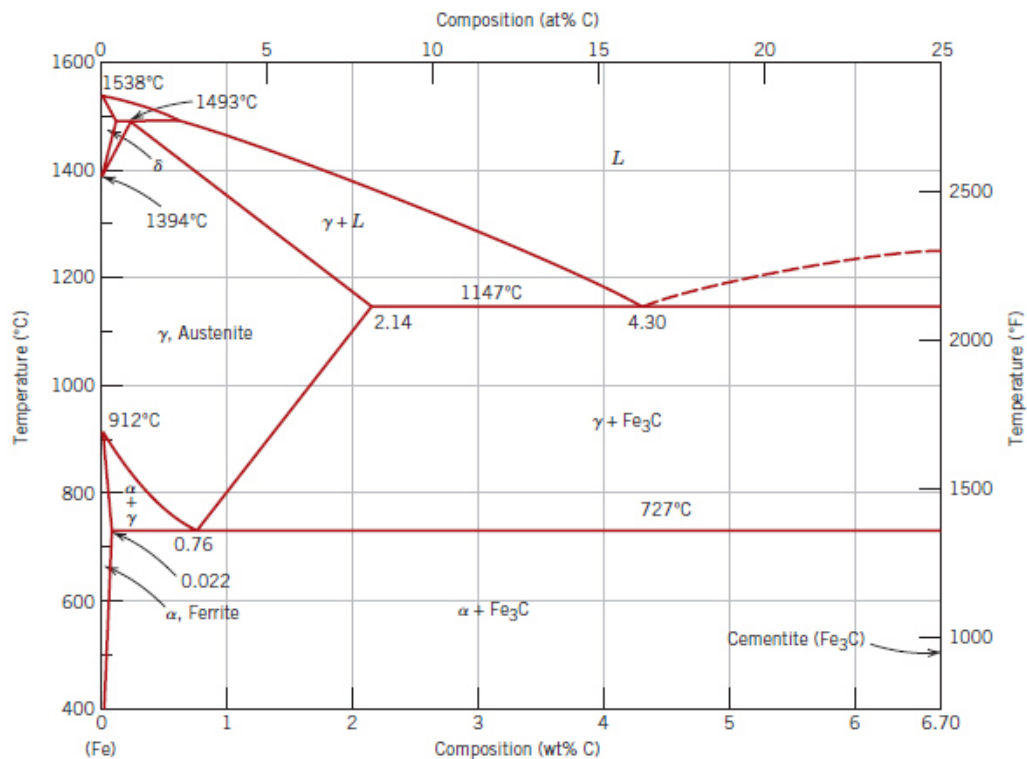


Figura 2.16 Diagrama de fase de hierro-carbono. [Adaptado de *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol. 1, T.B. Massalski (Editor-in-Chief), 1990. Reprinted by permission of ASM International, Materials Park, OH*].

La composición en el eje, extiende sólo a 6.70% en peso de C; en esta concentración el compuesto intermedio de carburo de hierro, o cementita (Fe₃C) se forma, está se representa por una línea vertical en el diagrama de fases.

Así, el sistema hierro-carbono pueden dividirse en dos partes: una porción rica en hierro, y el otro para composiciones entre 6.70% y 100% en peso de C (grafito puro).

El carbono es una impureza intersticial en hierro y forma una solución con cada ferrita α y δ , y también con la austenita γ . En la ferrita α BCC, sólo pequeñas concentraciones de carbono son solubles, la solubilidad máxima es de 0.022% en peso a 727°C (1341°F).

La austenita, o fase de hierro γ , estructura FCC, cuando esta aleado con carbono solo, no es estable por debajo 727°C (1341°F). La solubilidad máxima de carbono en austenita, 2.14% peso, ocurre a 1147°C (2097°F).

La cementita (Fe_3C) tiene una solubilidad despreciable y contiene 6.67% C y 93.3% Fe, se forma cuando el límite de solubilidad del carbono en la ferrita α se excede debajo de 727°C (1341°F) (para composiciones con la región de fase $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$). Fe_3C también coexistirá con la fase γ entre 727 y 1147°C (1341 y 2097°F)²².

La martensita es un estado metaestable monofásica que se produce tanto en aleaciones de metales ferrosos y no ferrosos. En el acero, la martensita tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT) que se produce cuando el acero se enfría rápidamente desde la fase de austenita (γ).

Cuando el acero se enfría lentamente de austenita, que cambia en ferrita, la cual tiene una forma cristalina cúbica centrada en el cuerpo más compacto. Por lo tanto, la transformación martensítica resulta en una expansión volumétrica y un endurecimiento de acero.

La perlita es una estructura de dos fases de cementita (Fe_3C) y ferrita con un aspecto distintivo de alternar placas finas y gruesas. La perlita formada por debajo de la temperatura eutectoide posee un aumento en la dureza. Tiene un aspecto distintivo de alternar placas finas y gruesas, con frecuencia en un patrón de remolino. Las morfologías de perlita, y su presencia o la distribución

de una microestructura, pueden ser muy variadas, dependiendo de la composición y el tratamiento térmico del acero. Por lo tanto, en un acero eutectoide con contenido de carbono de 0.8% en peso que se somete a un enfriamiento lento a través de la isoterma eutectoide de 727 °C (1341°F). En este caso, la fase austenita se transforma en la forma esperada de perlita con una estructura laminar que consiste en placas alternadas²³.

Bainita es una estructura de tipo eutectoide que se forma a partir de una combinación de una transformación atómica (cizallamiento) y crecimiento controlado por difusión. Como la perlita, las condiciones particulares de no equilibrio de enfriamiento en cuestión, puede crear bainita no eutectoide. Por lo tanto, las transformaciones bainíticas requieren alguna combinación de enfriamiento continuo (en tasas de enfriamientos intermedios) y algo de tiempo y temperatura. Por ejemplo, la transformación bainítica puede ocurrir cuando el acero se enfría rápidamente y mantenido una temperatura aproximadamente entre 300 a 550°C (570 a 1020°F).

Bainita tiene dos formas distintas de nucleación y crecimiento por diferentes mecanismos. El primero es la bainita superior, nuclea y crece a temperaturas de transformación elevadas (cerca de o en la región de temperatura más baja de la formación de la perlita).

El segundo tipo es la bainita inferior que se forma a temperaturas de transformación inferiores (más cerca de la temperatura M_s). En los aceros al carbono, la temperatura de transición de la formación de bainita superior a la formación de la bainita inferior depende de la composición en una manera compleja de los aceros al carbono.

La dureza de la bainita varía desde 40 RC (para la bainita superior), hasta 60 RC aproximadamente (para la bainita inferior). Este incremento de dureza (como en la perlita), es el reflejo del decremento en tamaño y espaciado de las plaquetas de carburo conforme la temperatura de transformación disminuye, es decir, la dureza aumenta por que el carburo se

está volviendo cada vez más fino y, en consecuencia, la distancia a la cual puede ocurrir el deslizamiento en la ferrita se hace más pequeño²⁴.

Fase (micro constituyente)	Estructura cristalina de las fases	Características
Ferrita (hierro- α)	BCC	Fase relativamente suave a baja-temperatura, fase de equilibrio estable.
Ferrita- δ (hierro- δ)	BCC	Isomorfismo con hierro- α ; fase alta-temperatura: fase de equilibrio estable.
Austenita(hierro- γ)	FCC	Fase relativamente suave a temperatura-media; fase de equilibrio estable.
Cementita (Fe ₃ C)	Ortorrómico complejo	Fase meta estable dura.
Grafito	Hexagonal	Fase de equilibrio estable.
Perlita		Micro constituyente meta estable; mezcla laminar de ferrita y cementita.
Martensita	BCT (solución súper saturada de carbón en ferrita)	Fase meta estable dura; morfología listón cuando < 0.6 % peso C; morfología lámina cuando > 1.0 % peso C y la mezcla de estos.
Bainita	...	Micro constituyente meta estable duro; mezcla no-laminar de ferrita y cementita en una extremadamente fina; bainita superior formada en temperaturas más altas, tiene una apariencia ligera; bainita inferior formada a temperaturas más bajas tiene un apariencia acicular. El endurecimiento de la bainita incrementa con la disminución de la temperatura de formación.

Tabla 2.3 Fases metalúrgicas y micro constituyentes en el acero.

2.8.2 CARBONATO DE HIERRO-SIDERITA (FeCO₃)

En términos de mitigación de corrosión, FeCO₃, o siderita es la película más importante que puede crecer en aceros al carbono en ambiente dulces. La

formación de películas es fuertemente dependiente de la termodinámica y cinética de precipitación del FeCO_3 .

En una situación de corrosión de CO_2 , carbonato de hierro se forma a partir de la reacción de hierro y los iones de carbonato dado en la siguiente ecuación:



La velocidad de precipitación del carbonato de hierro es muy lenta que con mayor frecuencia la cinética de precipitación entra en consideración en vez de la termodinámica.

La precipitación del carbonato de hierro sólido se produce cuando el producto de las concentraciones de los iones Fe^{2+} y CO_3^{2-} en la solución excede cierto límite como el límite de solubilidad²⁵.

2.9 ACEROS PARA TUBERÍAS

Las tuberías son muy eficientes para la transportación del petróleo y gas y pueden extenderse sobre enormes distancias.

En los últimos 30 años, la tendencia en diseño de tuberías ha sido de mayor tamaño y mayor operación realizados mediante el suministro de aceros con aumentos progresivos del límite elástico, en conjunto con una buena soldabilidad y tenacidad suficiente para restringir la propagación de grietas.

Muchas especificaciones de tuberías en el mundo están basados en los emitidos por la American Petroleum Institute (API) que cubren altas pruebas para tuberías (series 5LX) y tuberías soldadas (series 5LS). La especificación API para altas pruebas en tuberías fue introducida en 1948 y solo se incluyó un grado, X42, con un límite elástico de 42 ksi. Desde entonces los aceros de mayor resistencia se han desarrollado y la especificación incluye ahora gradientes de hasta X80 (80ksi = 551 N/mm²).

Muchas especificaciones usan el límite elástico como criterio de diseño, y a medida que aumenta el límite elástico, el espesor de la pared puede reducirse proporcionalmente, usando el mismo factor de seguridad de diseño

En general, grado X60 se satisface por aceros ferrita-perlita controlado por laminado conteniendo alrededor de 0.03% Nb. Para X65 y X70, es usual para complementar el efecto del tamaño de grano refinado del niobio con potenciación de dispersión del vanadio. Con el fin de lograr propiedades X80, pequeñas adiciones de níquel o molibdeno se hacen para los aceros Nb-V y los aceros también son sometidos a una práctica controlada de laminación muy severa²⁶.

2.9.1 ACERO API 5L X65

Los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA, High-Strength Low-Alloy Steel) han sido ampliamente utilizados para el transporte de hidrocarburos en la industria petrolera. El Instituto Americano del Petróleo (API American Petroleum Institute) establece bajo la norma API 5L, el acero de grado API 5L X65, los criterios de fabricación (composición, resistencia mecánica, microestructura, etc.) para las tuberías de línea (conducción). El acero de grado API 5L X65 es uno de los materiales más comunes en la fabricación de tuberías en la industria petrolera. Las características de rendimiento de estos tipos de aleaciones son comúnmente relacionadas con la naturaleza del tamaño de grano y también con la precipitación de nitruros de carbono. La naturaleza de la precipitación y también sus temperaturas de solubilidad son los factores principales de control de las respuestas de rendimiento del acero HSLA.

Los elementos microaleados como el Nb, V y Ti generalmente utilizados en el proceso de refinamiento de granos de los aceros. Estos elementos tienden a producir pequeños precipitados que tienden a mejorar este fenómeno. El Mo también es utilizado para este fin y con las adiciones de Nb tienden a aumentar la resistencia del acero. El Mn es generalmente para aumentar las propiedades de soldabilidad del acero²⁷.

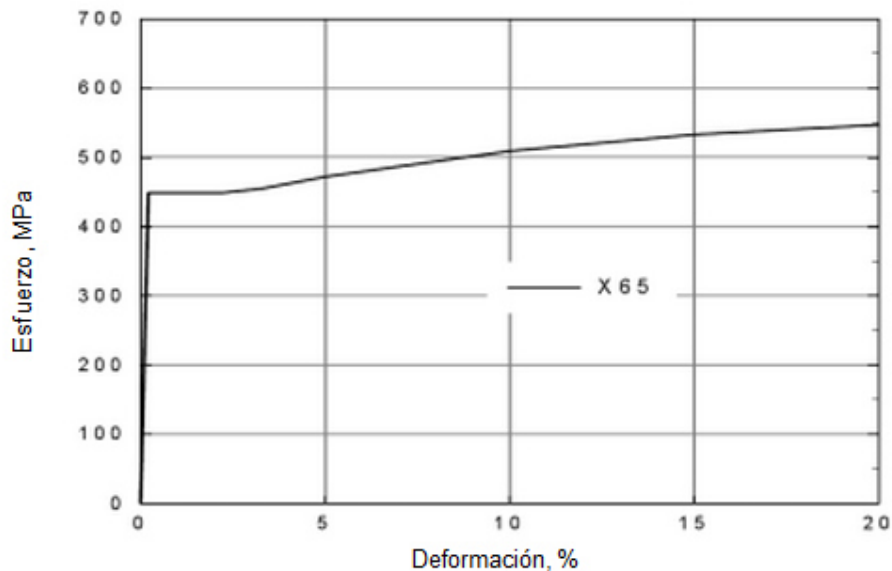


Figura 2.17 Curva esfuerzo-deformación nominal uniaxial de una acero API X65.

La figura 2.17 muestra una curva de esfuerzo-deformación fue obtenida en un ensayo de tensión uniaxial. El límite elástico σ_y es igual a 450 MPa (65ksi) seguido por una meseta de hasta 3% de deformación plástica y un régimen de endurecimiento por deformación con un módulo igual a aproximadamente $E_s/300$, donde E_s , es el módulo de Young del material de acero. Asumiendo un factor de seguridad igual a 0.72, la máxima presión de operación es igual a 9 MPa (90 bar)²⁸.

2.10 CINÉTICA DE CORROSION

La termodinámica aplicada a procesos de corrosión puede ser usada a través de reacciones en equilibrio para determinar si el proceso puede o no puede ocurrir. Si se demuestra que la reacción es posible, la termodinámica no dará, sin embargo, ninguna idea acerca de la velocidad de la reacción cuando este sistema esté desplazado de una situación de equilibrio.

Para introducirnos al mundo de la cinética de corrosión debemos olvidarnos por un momento de la corrosión y pensar en un metal que no se corroe cuando se le sumerge en cierto electrolito.

Las curvas de polarización, resistencia a la polarización e impedancia electroquímica son técnicas electroquímicas que suministran información acerca de la cinética de corrosión²⁹.

2.11 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Un mecanismo electroquímico es el resultado de la velocidad de cualquier proceso de corrosión, y depende de la velocidad de dos reacciones: la anódica (de oxidación) y la catódica (de reducción).

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión, el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión y deposición de metal³⁰.

2.11.1 POTENCIAL DE CORROSIÓN

Una medida electroquímica muy común es el potencial de corrosión. Este potencial es el voltaje del electrodo de corrosión medido en un circuito abierto en un electrolito. El voltaje se mide en relación a un electrodo de referencia³¹.

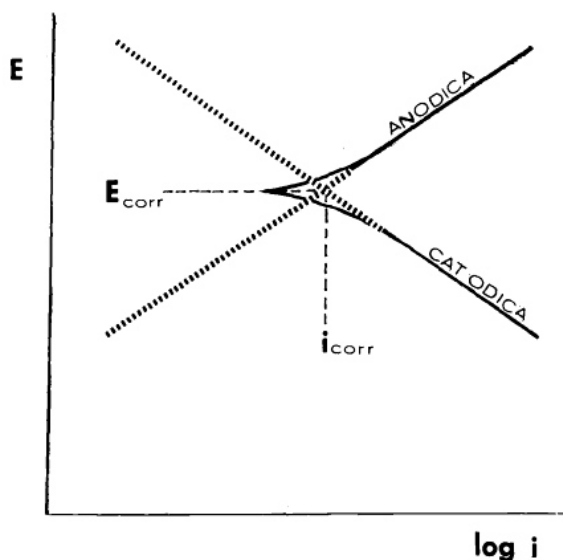


Figura 2.18 Esquemática de potencial, curva E vs \log densidad de corriente, $\log i$, curva de polarización producida haciendo la medición de la superficie del metal en un ánodo y después en un cátodo.

Examinando la figura 2.18 muestra una forma simplificada de cómo la velocidad de corrosión puede ser obtenida de curvas de polarización anódicas y catódicas. La mejor manera de seguir la lógica de la medición de la velocidad de corrosión es seguir paso a paso la determinación de una curva de polarización. Inicialmente, la superficie del metal que se está midiendo está en el circuito abierto o potencial de reposo, y no se aplica ninguna corriente. Este potencial de circuito abierto para un metal en un medio acuoso es llamado potencial de corrosión, E_{corr} , ya que es el potencial en el cual la corrosión está ocurriendo. Un factor importante debe tomarse en cuenta sobre la superficie de potencial de corrosión: la velocidad de la reacción anódica es igual a la de la reacción catódica, y estas velocidades son iguales a la velocidad de corrosión. Como se ha mencionado anteriormente, el flujo de electrones, la corriente entre los sitios anódicos y catódicos, es la densidad de corriente, y esta corriente es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, i_{corr} , que tiene unidades de densidad de corriente (A/cm^2).

Para determinar i_{corr} una vez producida una curva de polarización anódica aplicando una serie de densidades positivas y determinando los potenciales que la superficie exhibe para cada valor de corriente aplicada. La curva de polarización catódica es producida de una manera similar aplicando series de corrientes negativas. Cuando el potencial es graficado como una función del logaritmo de la corriente (o más correctamente, densidad de corriente, A/cm^2) una porción de la curva de polarización será por lo general lineal, y es posible extrapolar las porciones lineales anódicas y catódicas de las curvas de polarización E_{corr} , el potencial de corrosión, donde bajo condiciones ideales, deberían interceptar. El valor de la corriente en su intercepción será i_{corr} , la velocidad de corrosión³².

2.11.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relación i vs E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y

midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

Otra forma de determinar la relación i - E es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente.

El cambio de potencial a partir del estado de equilibrio, como resultado del flujo de corriente, se conoce como polarización, y la gráfica de la función potencial/densidad de corriente se conoce como curva de polarización.

Las curvas nos dan información muy interesante sobre las zonas de pasivación y activación, formación y destrucción de películas protectoras sobre metales, en diferentes electrolitos de poder oxidante variable.

2.11.2.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICAS (E - $\log i$)

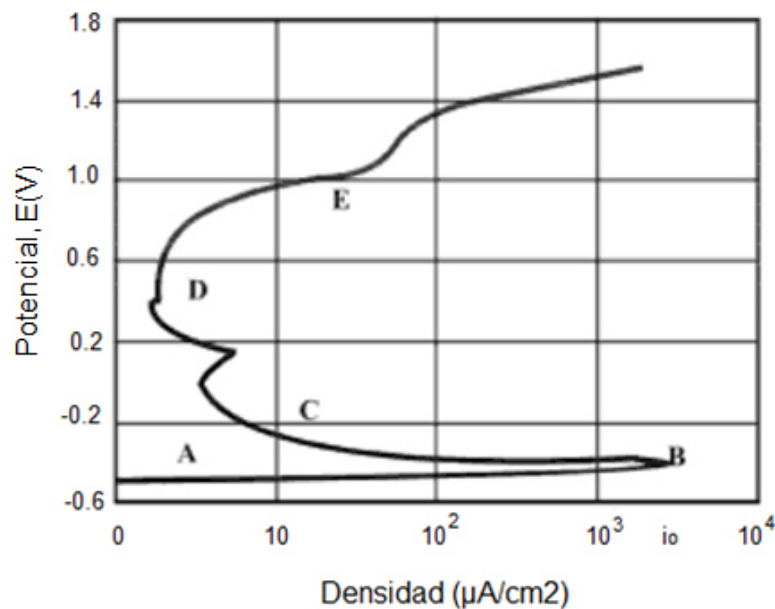


Figura 2.19 Polarización anódica de acero inoxidable 430.

En la curva anterior se representa una curva de polarización anódica de un acero inoxidable AISI 430.

- La región A es activa, el metal sufre corrosión, el potencial aplicado se hace más positivo.

- En B acaba el aumento de corrosión y empieza la pasivación. La pérdida de reactividad química bajo ciertas condiciones ambientales es debida probablemente a la formación de una película sobre la superficie del metal (pasivación).

Este punto se caracteriza por dos valores: el potencial pasivo y la densidad de corriente crítica.

- En la zona C la corriente disminuye rápidamente por formarse la película pasivante.
- Se observa un pequeño pico secundario seguido por la región D, en la que hay una pequeña variación en la corriente cuando el potencial aumenta.
- La película pasivante tiene tendencia a destruirse en la región E, que recibe el nombre de transpasiva³³.

Un diagrama potenciodinámico de polarización anódica puede suministrar información sobre:

- a) La posibilidad de que un material se pasiva espontáneamente en un medio determinado.
- b) La región de potencial en la que la especie permanece pasiva.
- c) La velocidad de corrosión de la zona pasiva.

2.11.2.1 CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICAS

Las curvas de polarización catódica, al igual que las de polarización anódica, pueden mostrar componentes de polarización de activación, de concentración y de resistencia, y un trazado recto al ser construidas semi-logarítmicamente en el caso de predominar el primero de dichos componentes.

Como se muestran en la figura 2.20, en una exploración potenciodinámica catódica, el potencial varía desde un punto 1 en la dirección negativa al punto 2. El potencial de circuito abierto se encuentra en el punto A. En función del pH y concentración de oxígeno disuelto en la solución, la región B puede representar la reacción de reducción de oxígeno ($O_2 + 2H_2O + 4e^-$

$\rightarrow 4\text{OH}^-$). Dado que esta reacción está limitada por la rapidez de cómo el oxígeno puede difundirse en la solución (transporte de masa controlado) habrá un límite superior en la velocidad de ésta reacción, conocida como densidad de corriente límite. Además una disminución en el potencial aplicado resulta en ningún cambio en la velocidad de reacción, y por lo tanto la corriente medida permanece igual (región C). Eventualmente, el potencial aplicado llega a ser suficientemente negativo para otra reacción catódica como puede ser la descarga de hidrogeniones ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) se muestra el punto D. A medida que el potencial y por lo tanto la fuerza motriz se hace cada vez más grande, esta reacción puede llegar a ser dominante, región E. Esta reacción adicional es típicamente la reducción de otras especies en el medio ambiente (por ejemplo, la reacción de desprendimiento de hidrógeno, también conocido como reacción de reducción del agua^{34,35}.

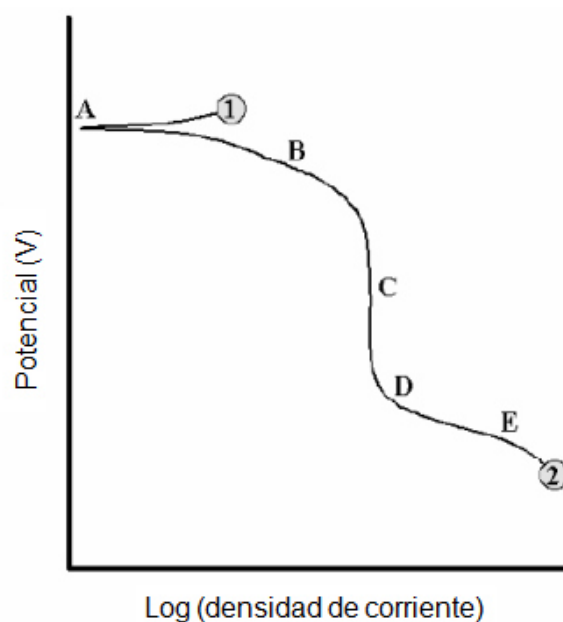


Figura 2.20 Ejemplo análisis teórico polarización catódica.

En la figura 2.21 la parte inferior de la curva de polarización anódica no es evidente en la curva catódica con la consecuencia de que la forma de la curva anódica en esta región no se puede determinar en estas condiciones. Una ligera disminución en la densidad de corriente catódica de la curva cerca

de -100 mV (SHE) es debido al pico de densidad de corriente activo subyacente en la curva anódica del metal³⁶.

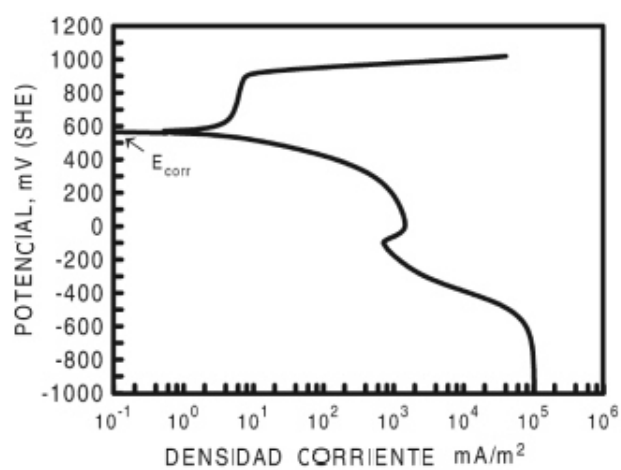


Figura 2.21 Ejemplo de curva de polarización anódica y catódica medidas experimentalmente.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se detalla la metodología experimental utilizada para llevar a cabo las pruebas necesarias para el desarrollo de la presente tesis, tal como la caracterización inicial del acero API 5L X65, composición química, análisis metalográfico y microscopía electrónica de barrido, las pruebas electroquímicas para la obtención de las curvas potenciodinámicas con el electrodo de cilindro rotatorio.

3.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Los aceros de conducción API 5L son empleados en la fabricación de tuberías para transporte de hidrocarburos, estas tuberías normalmente se encuentran expuestas a flujos laminares y turbulentos de agua de mar y gases del ambiente como el CO_2 .

En la simulación de los hidrocarburos, la velocidad de flujo influye en la velocidad de corrosión del acero. De tal forma que el comportamiento y el régimen de flujo se pueden dividir en condiciones estáticas (con poco o ningún flujo) con velocidades muy bajas y flujo estratificado en condiciones intermedias y flujo turbulento a altas velocidades. Durante el proceso de corrosión existen varias etapas para la consecución del mecanismo cinético, estas etapas se muestran en la figura 3.1 y se pueden presentar como:

Corrosión controlada por transporte de masa (Etapa 1):

Durante esta etapa la velocidad es afectada por el transporte de especies corrosivas a la superficie del metal o por la disolución de productos de corrosión fuera de la superficie.

Corrosión controlada por el transporte de fase (Etapa 2):

Conocida como activación generalmente esta depende de que tan húmeda esté la superficie metálica.

Corrosión erosión (Etapa 3):

Conocida como corrosión por erosión y que ocurre cuando la alta velocidad del flujo es de alta turbulencia y / o el flujo de materiales abrasivos previenen la formación de una capa protectora, permitiendo que el material fresco sea continuamente expuesto al ambiente corrosivo y por tanto aumentando la velocidad de corrosión.

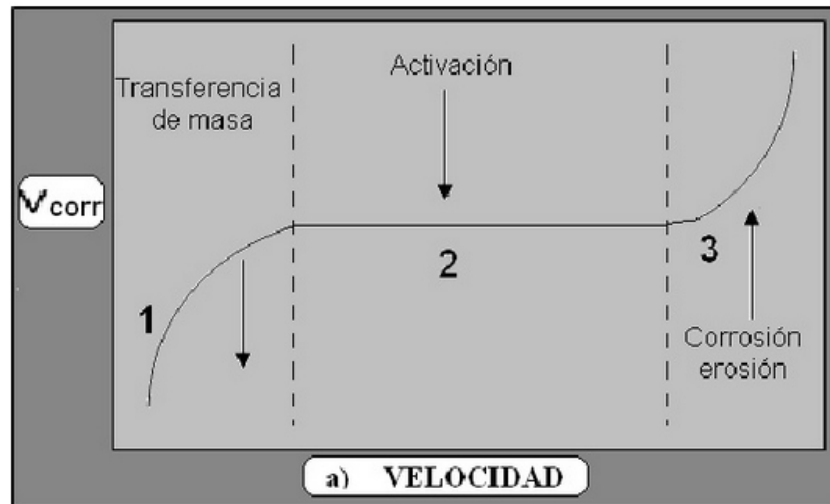


Figura 3.1 Relación entre la velocidad de fluido con la velocidad de corrosión.

3.2 ANÁLISIS QUÍMICO

Se realizó un análisis químico para asegurar que el material en cuestión cumplía en composición química en base a la norma API 5L, en la cual se rigen estos aceros.

Se utilizó Espectrometría de Emisión por chispa.

3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La preparación de las muestras consistió en cortar las piezas de la placa en una zona transversal y una superficial como se muestra en la figura 3.4 posteriormente se procedió al montaje de las muestras que se obtuvieron después del corte para su mejor manejo, en una resina fenólica (baquelita) utilizando un equipo de prensado de alta presión y temperatura Struers el cual se muestra en la Figura 3.15; posteriormente el material fue pulido con lijas de carburo de silicio #120, 320, 500, 800, 1200, 2400 y con paño y alúmina de 1

micra, para lograr un acabado espejo, este proceso se llevó a cabo en una pulidora Struers LaboPOI-1 que se muestra en la Figura 3.16.

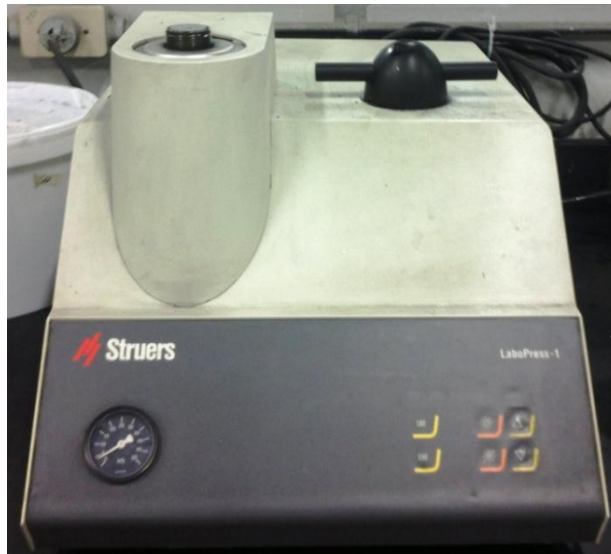


Figura 3.2 Montadora Struers LaboPress-1.



Figura 3.3 Pulidora Struers LaboPOI-1.

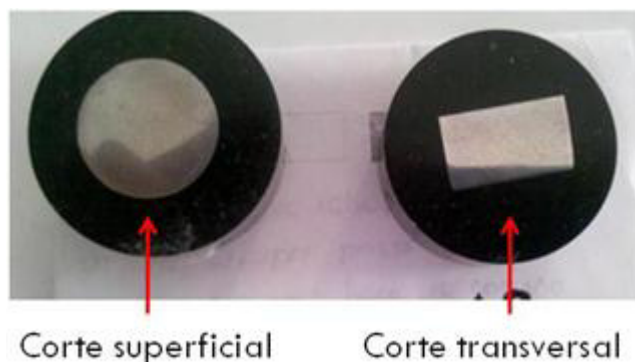


Figura 3.4 Representación de montaje de muestras.

La figura 3.4 muestra la representación de los cortes de las zonas analizadas micro estructuralmente (corte superficial y corte transversal), montadas en baquelita, pulidas y atacadas.

Para poder revelar la microestructura se realizó un ataque químico a cada muestra utilizando como reactivo de Nital 1%, el cual se preparó añadiendo 1ml de ácido nítrico HNO_3 a 99 ml de alcohol etílico. El ataque se llevó a cabo sumergiendo la muestra en el reactivo por un tiempo aproximado de 10 segundos, e inmediatamente se colocó bajo el chorro de agua para detener la reacción.

3.3.1 TAMAÑO DE GRANO

Con un microscopio óptico marca Nikon Ephiphot (figura 3.5) se observó la distribución de las fases y el tamaño de grano, el cual se determinó siguiendo el procedimiento planimétrico de la norma ASTM E112-96.



Figura 3.5 Microscopio Óptico NikonEphiphot.

En la imagen de abajo muestra en el centro un círculo con una superficie de 5000mm^2 . El círculo exterior tiene un diámetro de 175mm, y debe coincidir con el borde de la imagen de la micrografía para respetar las magnificaciones. El tamaño de grano “G” se calcula a partir de la tabla 3.1 de la Norma ASTM E112.

Dónde:

N_A = granos por mm^2

N_{INTERNO} = número de granos dentro del círculo

$N_{\text{INTERCEPTADO}}$ = número de granos interceptados por el círculo

f = múltiplo de Jeffries

Ecuación 3.1

$$N_A = f \left(N_{\text{INTERNO}} + \frac{N_{\text{INTERCEPTADO}}}{2} \right)$$

Ecuación 3.2

$$\bar{A} = \frac{1}{N_A}$$

Para un área de $5000 \text{ mm}^2 = f = 0.0002 * (\text{Magnificación}^2) = 32$

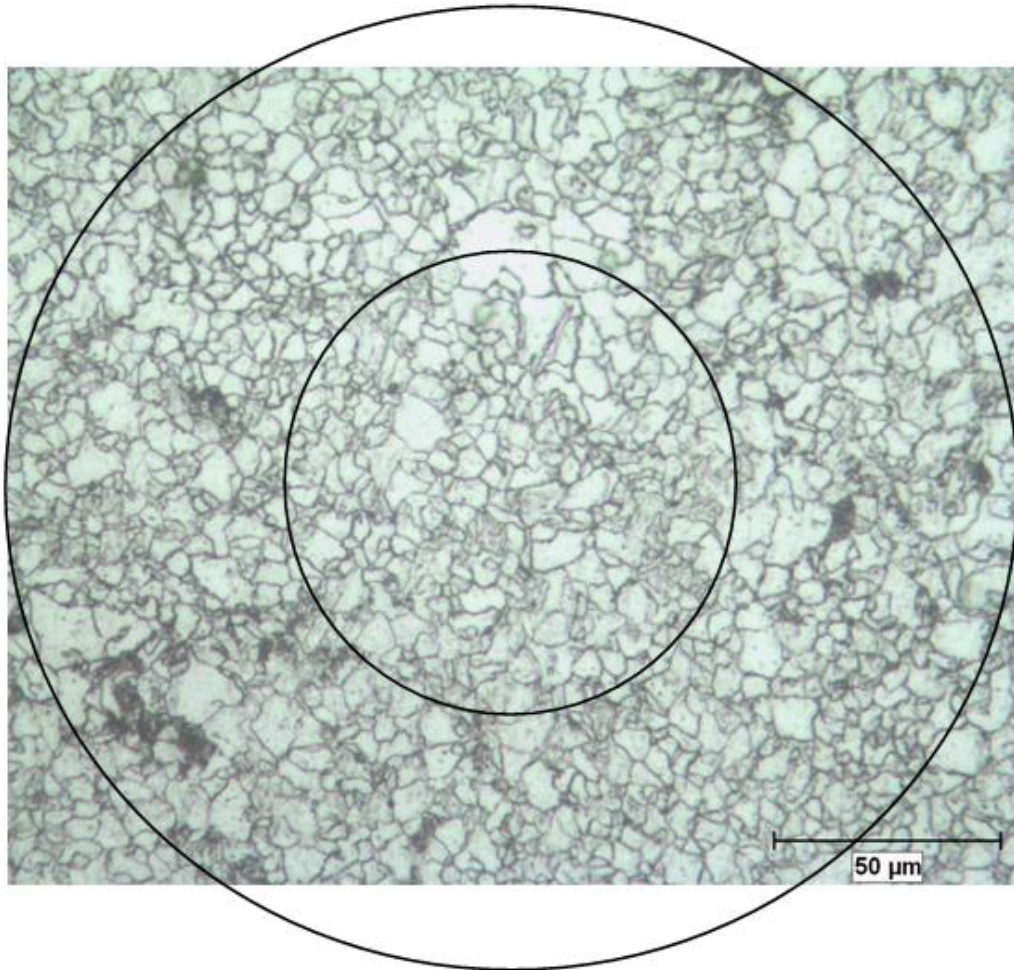


Figura 3.6 Micrografía de la muestra del acero API 5L 65 “API 1” a 400X para procedimiento planimétrico.

N. interno= 240

N. interceptado= 55

En base a la ecuación 3.1 y 3.2

$$N_A = 32 \left(240 + \frac{55}{2} \right) = 8560$$

$$\bar{A} = \frac{1}{8560} = 0.000116 \text{ mm}^2$$

En base al valor de la sección de área promedio y la tabla 3.1 se concluye que se tiene un valor de tamaño de grano de 10-10.5.

TABLE 4 Grain Size Relationships Computed for Uniform, Randomly Oriented, Equiaxed Grains

Grain Size No. G	\bar{N}_A Grains/Unit Area		\bar{A} Average Grain Area		\bar{D} Average Diameter		\bar{T} Mean Intercept		\bar{N}_L
	No./in. ² at 100X	No./mm ² at 1X	mm ²	μm ²	mm	μm	mm	μm	No./mm
00	0.25	3.88	0.2581	258064	0.5080	508.0	0.4525	452.5	2.21
0	0.50	7.75	0.1290	129032	0.3592	359.2	0.3200	320.0	3.12
0.5	0.71	10.96	0.0912	91239	0.3021	302.1	0.2691	269.1	3.72
1.0	1.00	15.50	0.0645	64516	0.2540	254.0	0.2263	226.3	4.42
1.5	1.41	21.92	0.0456	45620	0.2136	213.6	0.1903	190.3	5.26
2.0	2.00	31.00	0.0323	32258	0.1796	179.6	0.1600	160.0	6.25
2.5	2.83	43.84	0.0228	22810	0.1510	151.0	0.1345	134.5	7.43
3.0	4.00	62.00	0.0161	16129	0.1270	127.0	0.1131	113.1	8.84
3.5	5.66	87.68	0.0114	11405	0.1068	106.8	0.0951	95.1	10.51
4.0	8.00	124.00	0.00806	8065	0.0898	89.8	0.0800	80.0	12.50
4.5	11.31	175.36	0.00570	5703	0.0755	75.5	0.0673	67.3	14.87
5.0	16.00	248.00	0.00403	4032	0.0635	63.5	0.0566	56.6	17.68
5.5	22.63	350.73	0.00285	2851	0.0534	53.4	0.0476	47.6	21.02
6.0	32.00	496.00	0.00202	2016	0.0449	44.9	0.0400	40.0	25.00
6.5	45.25	701.45	0.00143	1426	0.0378	37.8	0.0336	33.6	29.73
7.0	64.00	992.00	0.00101	1008	0.0318	31.8	0.0283	28.3	35.36
7.5	90.51	1402.9	0.00071	713	0.0267	26.7	0.0238	23.8	42.04
8.0	128.00	1984.0	0.00050	504	0.0225	22.5	0.0200	20.0	50.00
8.5	181.02	2805.8	0.00036	356	0.0189	18.9	0.0168	16.8	59.46
9.0	256.00	3968.0	0.00025	252	0.0159	15.9	0.0141	14.1	70.71
9.5	362.04	5611.6	0.00018	178	0.0133	13.3	0.0119	11.9	84.09
10.0	512.00	7936.0	0.00013	126	0.0112	11.2	0.0100	10.0	100.0
10.5	724.08	11223.2	0.000089	89.1	0.0094	9.4	0.0084	8.4	118.9
11.0	1024.00	15872.0	0.000063	63.0	0.0079	7.9	0.0071	7.1	141.4
11.5	1448.15	22446.4	0.000045	44.6	0.0067	6.7	0.0060	5.9	168.2
12.0	2048.00	31744.1	0.000032	31.5	0.0056	5.6	0.0050	5.0	200.0
12.5	2896.31	44892.9	0.000022	22.3	0.0047	4.7	0.0042	4.2	237.8
13.0	4096.00	63488.1	0.000016	15.8	0.0040	4.0	0.0035	3.5	282.8
13.5	5792.62	89785.8	0.000011	11.1	0.0033	3.3	0.0030	3.0	336.4
14.0	8192.00	126976.3	0.000008	7.9	0.0028	2.8	0.0025	2.5	400.0

Tabla 3.1 Relación para el cálculo del tamaño de grano “G”.

Con la finalidad de estudiar a mayores magnificaciones la microestructura en el acero APIX 65, específicamente la bainita superior y la perlita se utilizó la microscopía electrónica de barrido (MEB) marca JEOL JSM-6510LV (figura 3.7); para el análisis se utilizó el detector de electrones secundarios (ES), para conocer la composición de precipitados de la aleación se utilizó el detector EDAX.



Figura 3.7 MEB JEOL JSM-6510LV.

3.4 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DEL ACERO API 5L X65

Mediante el software JMatPro y utilizando la composición química del acero analizado como dato de entrada y el tamaño de grano calculado en base a la norma ASTM E112-96 se realizó la simulación termodinámica del acero API X 65, obteniendo su diagrama TTT y CCT respectivamente.

3.5 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DEL ACERO API 5L X65.

Para la caracterización antes de las pruebas electroquímicas se utilizó las técnicas de microscopía óptica y MEB; una vez evaluadas las muestras en las pruebas electroquímicas se analizaron mediante MEB/EDAX y microscopía (estereoscopio), como se muestra en la figura 3.8.

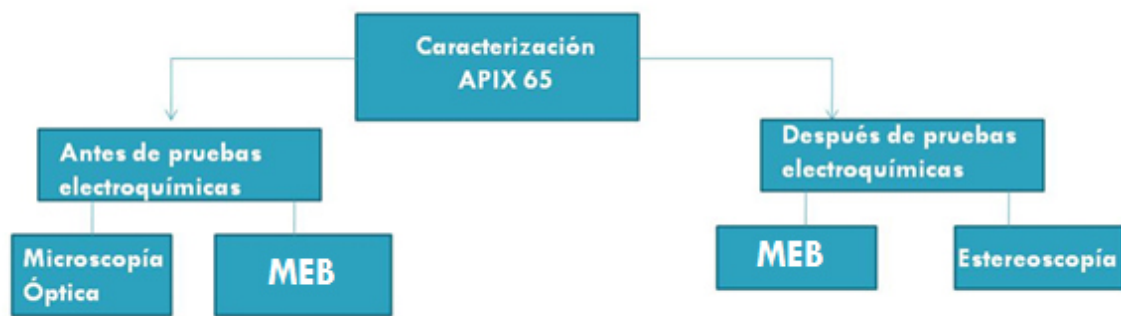


Figura 3.8 Representación esquemática del diseño de experimentación para la caracterización del acero API5L X65.

3.6 SOLUCIONES O ELECTROLITOS

Las soluciones empleadas fueron preparadas con NaCl grado reactivo y agua desionizada, basado en la norma ASTM D1141 la cual refiere la preparación de soluciones que contienen sales inorgánicas en proporciones y concentraciones representativas de agua del océano.

Este sustituto de agua de océano puede ser utilizado para las pruebas de laboratorio en el que se requiera una solución reproducible simulando agua de mar.

La solución fue preparada a una concentración 3% NaCl, por lo que se utilizó 30 gramos de NaCl grado laboratorio en una solución de 1000ml. Cada solución electrolítica fue desoxigenada antes de cada experimento sometiendo la solución a un burbujeo con nitrógeno con una pureza de 99.99% por un lapso de tiempo de 30 minutos.

3.7 PRUEBAS ELECTROQUIMICAS

Para las pruebas electroquímicas a temperatura ambiente y 60°C, se realizaron diferentes actividades las cuales incluyen la calibración del equipo mediante un acero 1018, curvas potenciodinámicas del acero 1018 y acero API 5L X65, curvas E vs tiempo del acero API 5L X65 a diferentes velocidades de rotación y por diferentes lapsos de tiempo y diferentes temperaturas.

Las siguientes figuras muestran la metodología llevada a cabo a una temperatura de 25°C y 60°C.

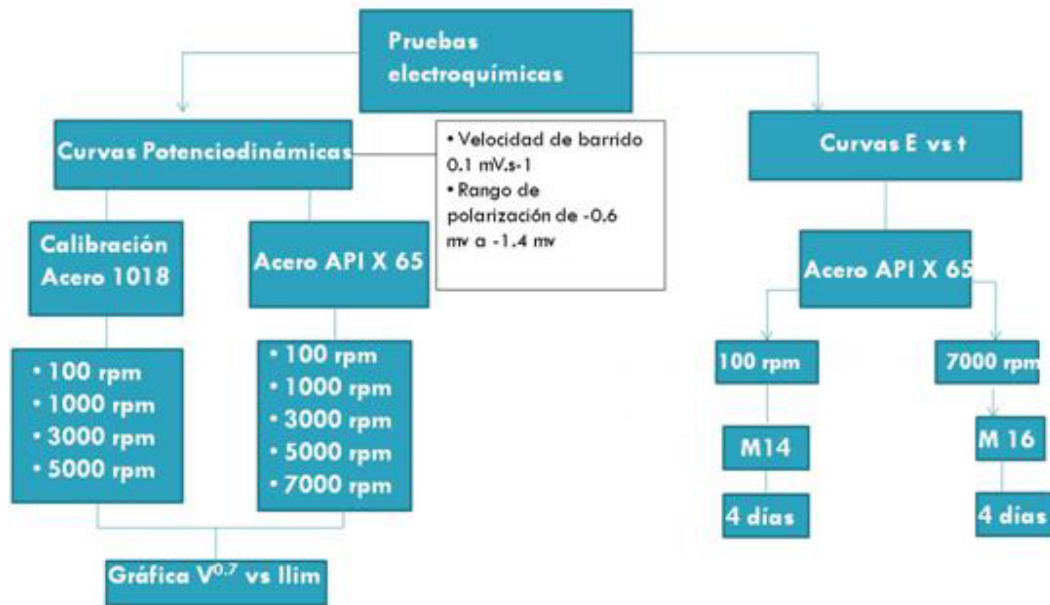


Figura 3.9 Representación esquemática del diseño de experimentación electroquímica a temperatura ambiente.

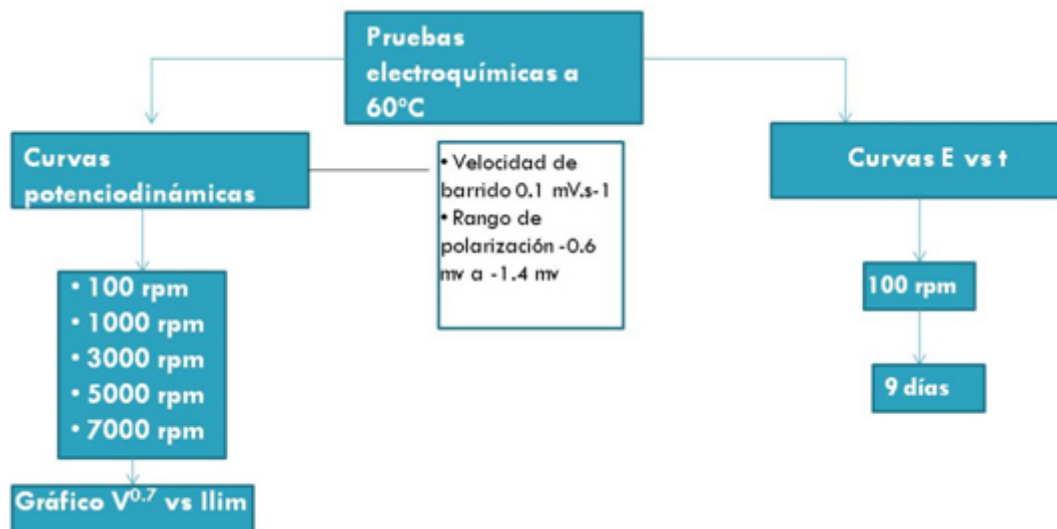


Figura 3.10 Representación esquemática del diseño de experimentación electroquímica a una temperatura de 60°C.

3.8 CELDA ELECTROQUÍMICA CON ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR)

Se utilizó la celda electroquímica de tres electrodos PAR Modelo 636 sistema de Electrodo de Cilindro Rotatorio (ECR), como fuente que brinde una diferencia de potencial constante, se utilizó un potencióstato/galvanostato-Interface electroquímica marca Solatron SI 1287 (Figura 3.12) el cual consigue mantener la diferencia de potencial constante en el electrodo de trabajo, tomando como punto de referencia el voltaje en el electrodo de referencia y corrigiendo las variaciones mediante el control de la corriente en el electrodo auxiliar. Para hacer rotar al cilindro, éste se adaptó a un controlador (Figura 3.13).

3.8.1 TEMPERATURA

Para las pruebas a mayor temperatura se utilizó una plancha de calentamiento marca Thermo Scientific la cual fue montada en el sistema como se muestra en la figura 3.14.

3.8.2 GASES EMPLEADOS

Como gas se utilizó CO_2 extra seco pureza de 99.8% para el cual se instaló un cilindro de acero al carbón capacidad 25kg, la salida de presión fue ajustada mediante un regulador marca INFRA para gas inerte/ CO_2 (Figura 3.15).

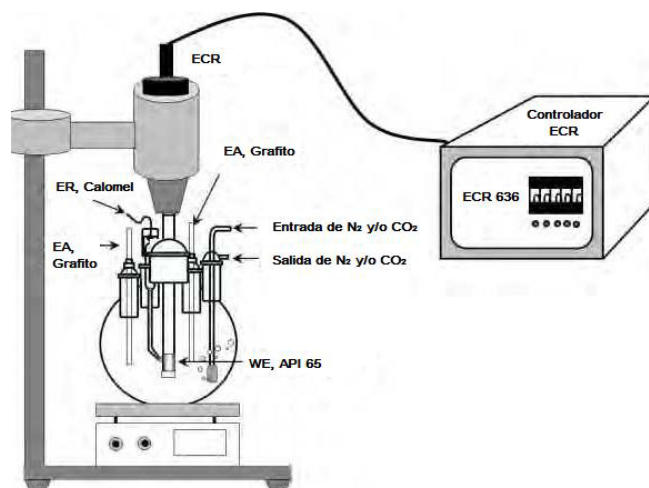


Figura 3.11 Conexión controlador de revoluciones y celda.



Figura 3.12 Potenciostato/Galvanostato marca Solatron SI 1287.



Figura 3.13 Controlador del ECR.



Figura 3.14 Plancha de calentamiento.



Figura 3.15 Montaje y disposición del CO₂.

Una vez montado el equipo, se utilizaron caimanes eléctricos para cerrar el circuito y poder comunicar los resultados obtenidos los cuales se graficaron y mostraron en la pantalla del computador utilizando el software CorrView (Figura 3.16).



Figura 3.16 Montaje experimental utilizado en la medición electroquímica.

Se utilizó una celda electroquímica conocida de 5 bocas en donde se colaron los aditamentos necesarios a continuación descritos.

3.8.3 ELECTRODO DE TRABAJO-ACERO API5L X65

Electrodo de trabajo, fue maquinado en forma cilíndrica de la placa de un lote de acero APIX 65.

Se recibieron dos placas de acero API 5L X65 con dimensiones de 150mm de longitud y 8 mm de espesor como se observa en la figura 3.17.



Figura 3.17 Placas acero API X65.

A partir de este lote de muestras del acero API X65 se maquinaron los electrodos de cilindro rotatorio con un diámetro exterior de 12 mm, 8 mm de

altura y un diámetro interno de 6 mm, esto para montar la muestra en el electrodo giratorio de trabajo, las dimensiones se especifican en la figura 3.18.

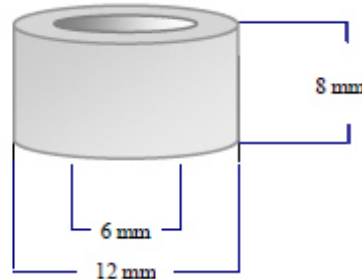


Figura 3.18 Esquema de dimensiones electrodo de trabajo API X 65.

En la figura 3.19 se observa la ubicación de los cortes en la placa de la zona de superficial y la zona transversal del electro de trabajo.

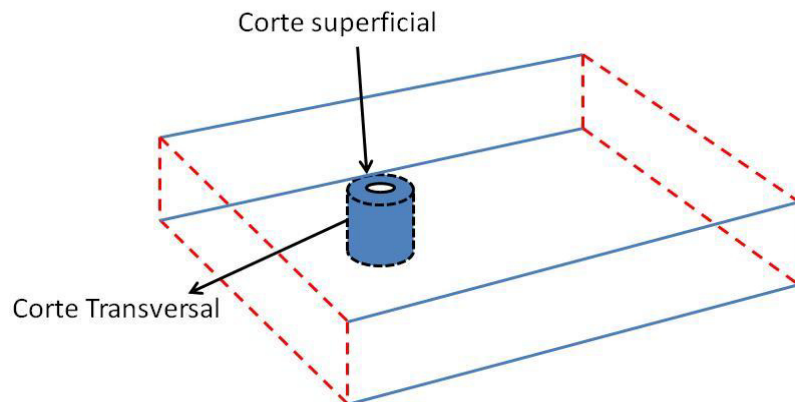


Figura 3.19 Representación esquemática de cortes de muestras en pieza del lote.

Una vez maquinadas las piezas, se realizó un pulido a la zona “corte transversal” utilizando las lijas 120, 320, 500, 800, 1200, 2400, hasta acabado espejo, para esto se montó la pieza en un mini taladro dremel(figura 3.20) para un mejor manejo de la pieza durante el pulido.



Figura 3.20 Minitaladro Dremel.

3.8.4 MONTAJE DE PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Los electrodos de trabajo una vez que fueron maquinados se colocaron en el electrodo de cilindro rotatorio (ECR) como se muestra en la figura 3.21.

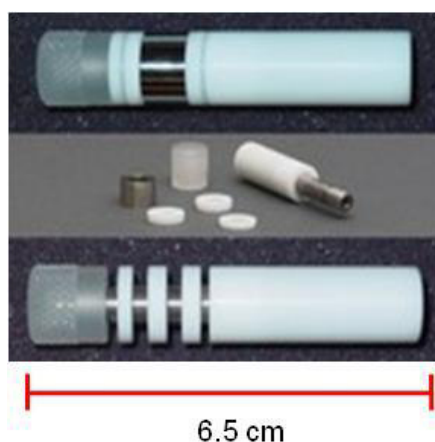


Figura 3.21 Electrodo de trabajo montado en ECR.

Electrodos auxiliares (contraelectrodos), consisten en dos barras de grafito puro, esto para evitar la formación de campos magnéticos y así obtener lecturas confiables, cabe destacar que el grafito presenta la ventaja de ser un mineral de textura compacta inerte y barato, a diferencia del oro y platino, los cuales teóricamente también pueden ser utilizados para este ensayo, pero son de precios muy elevados.

Disipador de gases, funciona como entrada de CO_2 y/o entrada de N_2 , cuenta con una malla porosa para una mejor distribución del burbujeo.

Como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de calomel saturado (ECS) el cual es usado principalmente bajo condiciones de laboratorio. Está compuesto de mercurio como metal y una solución de cloruro de potasio como electrólito con cloruro de mercurio (Calomel) como compuesto intermedio. El potencial del electrodo de Calomel depende de la concentración de Cloruro de Potasio empleado.

El ECS debe estar lo más cerca posible del electrodo de trabajo es evitar problemas de caída óhmica, IR , en la solución que pueden llegar a distorsionar los valores medidos del potencial del electrodo de trabajo.

A continuación se muestra la celda electroquímica:

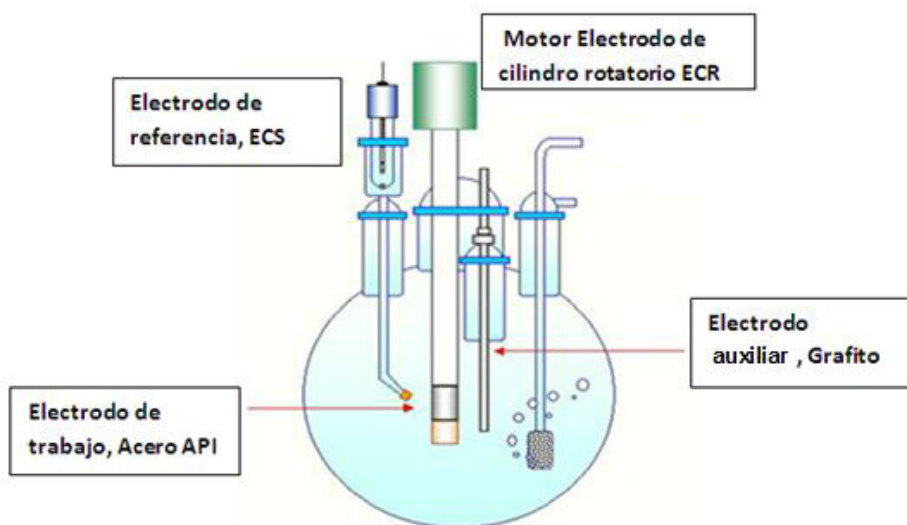


Figura 3.22 Esquema ilustrativo de celda electroquímica.

3.9 EVALUACIÓN DE CONTROL DE TRANSFERENCIA DE MASA

Para determinar si la transferencia de masa controla la velocidad de corrosión, se podría medir la velocidad de corrosión real como función de la velocidad de rotación ya sea electroquímicamente o por la pérdida de masa. Entonces, un método cualitativo puede ser utilizado para caracterizar la influencia de transferencia de masa en el proceso de corrosión. En este caso, si los puntos de datos o de pendiente son similares a los esperados a partir de la

literatura-relación derivada para el cilindro giratorio, la transferencia de masa probablemente controla la velocidad de corrosión.

Para estimar la velocidad de corrosión a varias velocidades de rotación, tres velocidades de rotación son el mínimo.

Se debe trazar un gráfico de la estimación de la velocidad de corrosión en función de la velocidad de rotación ya sea en rpm o en cm/s a una potencia de 0.7.

Una vez obtenido los datos, se debe realizar una regresión lineal de los puntos dados. Examinando la pendiente y el acuerdo de la regresión con los datos medidos. Una curvatura significativa en los datos medidos en la relación con la regresión puede sugerir que procesos adicionales se están produciendo o la medición está en error.

- Si la pendiente de la regresión se encuentra aproximada a 1, la velocidad de corrosión puede verse influida de manera significativa o incluso controlada por la transferencia de masa.
- Si la pendiente es mucho mayor a 1, rugosidad de la superficie o la erosión en partículas podrán estar afectando a los resultados.
- Si la pendiente es mucho menor a 1, pero todavía mayor a cero, la transferencia de masa puede ser que tenga alguna influencia, pero otros factores pueden estar disminuyendo el movimiento del fluido.
- Si la pendiente es cercana a cero, la transferencia de masa puede no afectar³⁷.

3.10 CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO (ECR).

Para la calibración del ECR de la celda electroquímica fue necesario preparar una solución salina al 3% de NaCl, a temperatura ambiente y 1 bar de presión, en la cual se burbujeo Nitrógeno durante 30 minutos, esto para liberar la mayor cantidad de oxígeno disuelto en el agua, posteriormente fue saturada con CO₂.

Se utilizó un acero 1018 esto debido a que es un acero tipo comercial el cual es bien conocido su comportamiento ante condiciones hidrodinámicas, éste acero fue maquinado en forma de los electrodos de trabajo para esta prueba. De esta forma nos aseguramos que el equipo estuviera dando las mediciones correctas.

Una vez montada la celda con todos los aditamentos se midió el potencial de corrosión hasta llegar de a un potencial estable y a partir de éste se determinó un rango de barrido de -0.6mv a -1.4mv, a una velocidad de 1mv/segundo con la finalidad de estudiar la zona catódica de las curvas de polarización potenciodinámicas a diferentes velocidades de rotación, 100, 1000, 3000 y 5000 rpm.

3.11 CURVAS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICAS A TEMPERATURA AMBIENTE Y 60°C.

Una vez confirmada la calibración del equipo como se mencionó anteriormente, se tomaron tres muestras de un lote del acero API X 65 denominadas como API 1, API 2 y API 5.

Se utilizó una solución 3%NaCl, saturada de CO₂, de igual forma se realizó un burbujeo de N₂previamente para eliminar el O₂ disuelto en la solución, a temperatura ambiente, 1 bar de presión y a diferentes velocidades de rotación, para estas pruebas se abarcaron las siguientes velocidades de rotación 100rpm, 1000rpm, 3000rpm, 5000rpm y 7000 rpm.

Para la preparación de la muestras éstas se pulieron hasta lija #2400, fue desengrasada con acetona, para después exponerla en una solución 3%NaCl

saturada con CO₂, a temperatura ambiente y 1 bar de presión atmosférica, a diferentes velocidades de rotación para obtener un gráfico de E vs Log I de una curva de polarización potenciodinámica.

Para conocer el comportamiento de la cinética de corrosión del acero API 5L X65 a una temperatura diferente a la ambiente, se sometió el proceso a una temperatura de 60°C mediante una plancha de calentamiento, una vez estabilizado la temperatura de la solución acuosa se corrió una curva de polarización potenciodinámica a diferentes velocidades de rotación 100rpm, 1000rpm, 3000rpm, 5000rpm y 7000 rpm.

3.12 ESTEREOSCOPIO

Se utilizó el equipo de estereoscopia marca ZEISS modelo DISCOVERY.V12 figura 3.23.

Se tomaron imágenes a cada muestra después de cada prueba electroquímica a diferentes magnificaciones, esto para observar la distribución de la formación de la capa de óxido estudiada en este proyecto.

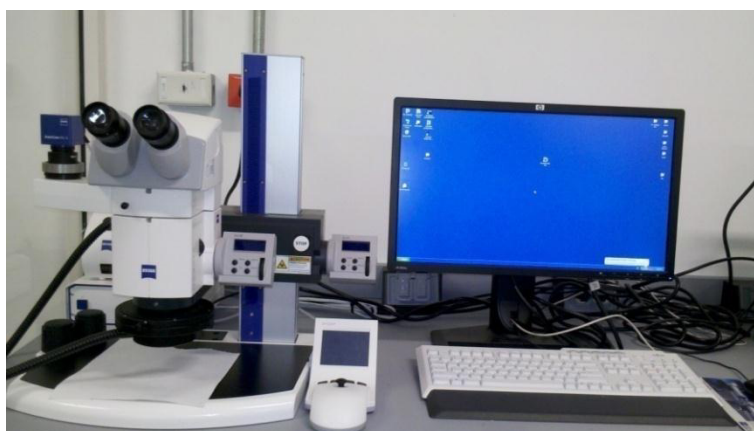


Figura 3.23 Estereoscopio marca ZEISS modelo DISCOVERY.V12.

3.13 WDS (MICROANÁLISIS DE RAYOS X DISPERSIVOS EN LONGITUD DE ONDA)

Para ampliar los resultados obtenidos mediante EDAX se realizó un análisis puntual y un mapeo mediante WDS el cual utiliza los rayos X característicos generados a partir de una muestra bombardeada con electrones para identificar los constituyentes elementales que componen la muestra. Tanto EDAX como WDS generan un espectro en el que los picos corresponden a las líneas específicas de rayos X y los elementos pueden ser fácilmente identificados. Los datos cuantitativos se pueden obtener también mediante la comparación de alturas de los picos.

Obteniendo resultados para la muestra API 26 la cual fue expuesta a una temperatura de 60°C a 100 RPM y durante 8 días.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con base al objetivo planteado donde se establece simular las condiciones reales de operación de un hidrocarburo para realizar pruebas de corrosión por CO₂.

El resultado de este proyecto mantendrá como finalidad que la celda de experimentación sirva como herramienta necesaria para la evaluación de corrosión en futuras investigaciones, lo que nos servirá para mantener un mayor conocimiento en esta área tan importante y de igual manera producirá un aumento de las capacidades de simulación en laboratorio para pruebas electroquímicas.

En el presente capítulo se muestran a detalle los resultados obtenidos en la investigación realizada, los cuales incluyen la caracterización del material antes de someterlo a las condiciones hidrodinámicas descritas, la construcción de diagramas TTT y CCT de la aleación estudiada, la calibración de la celda electroquímica, curvas de polarización potenciodinámicas a 25°C y a 60°C, curvas E vs t.

Estudio mediante Microscopía óptica MO, (estereoscopía) y electrónica de barrido MEB, análisis dispersivo de energía de rayos X (EDAX), y difracción de rayos X para formación de la capa de óxidos sobre la superficie del metal a diferentes velocidades de rotación, tiempo y temperatura.

4.1 MATERIALES UTILIZADOS COMPOSICION QUIMICA

Se realizó un análisis químico a dos muestras de la placa del acero API 5L X65 mediante espectroscopia por emisión de chispa, la tabla 4.1 muestra los siguientes resultados:

Muestra 1 / 2	Identificación: M1
Resultado C 0.039 % Si 0.256 % Mn 1.553 % P 0.020 % S 0.016 % Cr 0.188 % Mo 0.219 % Ni 0.009 % Al 0.038 % Cu 0.014 % Nb 0.070 % Ti 0.013 % V 0.051 % Fe 97.488 %	
Muestra 2 / 2	Identificación: M2
Resultado C 0.047 % Si 0.259 % Mn 1.539 % P 0.019 % S 0.016 % Cr 0.187 % Mo 0.218 % Ni 0.009 % Al 0.039 % Cu 0.013 % Nb 0.069 % Ti 0.013 % V 0.051 % Fe 97.493 % MÉTODO DE ANÁLISIS: Espectrometría de Emisión Óptica por Chispa.	

Tabla 4.1 Análisis Químico de acero API 5L X 65, mediante Espectrometría de Emisión por chispa.

Steel grade (Steel name)	Mass fraction, based upon heat and product analyses ^a							
	%							
	C max. ^b	Mn max. ^b	P min.	P max.	S max.	V max.	Nb max.	Ti max.
Seamless pipe								
L450 or X65	0,28 ^e	1,40 ^e	—	0,030	0,030	f	f	f
Welded pipe								
L450 or X65	0,26 ^e	1,45 ^e	—	0,030	0,030	f	f	f

Steel grade (Steel name)	Mass fraction, based upon heat and product analyses % maximum									Carbon equivalent ^a % maximum	
	C ^b	Si	Mn ^b	P	S	V	Nb	Ti	Other	CE _{IIW}	CE _{PCM}
Seamless and welded pipes											
L450Q or X65Q	0,18 ^f	0,45 ^f	1,70 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,43	0,25
Welded pipe											
L450M or X65M	0,12 ^f	0,45 ^f	1,60 ^f	0,025	0,015	g	g	g	h	0,43	0,25

Tabla 4.2 Composición química en base a la norma API 5L para tuberías soldadas y sin costura³⁸.

En base a la tabla 4.1 y comparando con la norma ASTM API 5L, tabla 4.2, se puede observar que la composición química del acero API 5L X 65 cumple con la norma API 5L.

4.2 SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DEL ACERO API 5L X65

Utilizando la composición química anteriormente obtenida y con ayuda del software JMatPro se obtuvieron los diagramas TTT y CCT para un lote del acero API 5L X 65, las Figuras 4.2 – 4.3 muestran los resultados obtenidos.

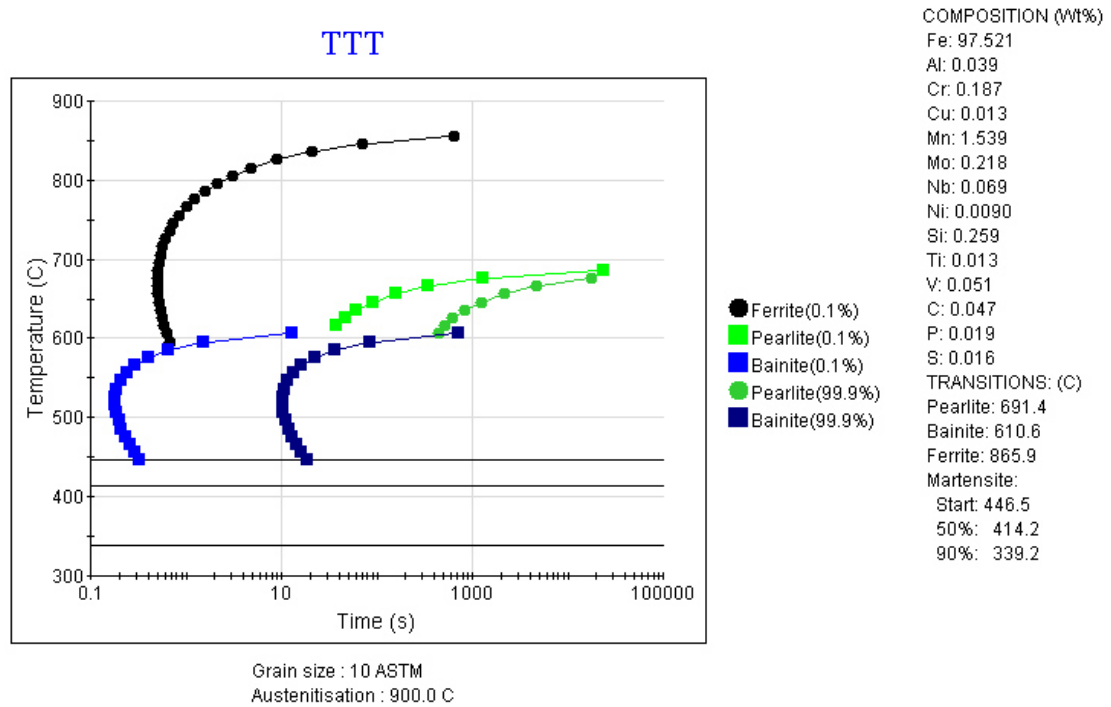


Figura 4.1 Diagrama TTT de lote de acero API 5L X65.

Velocidad de enfriamiento CCT

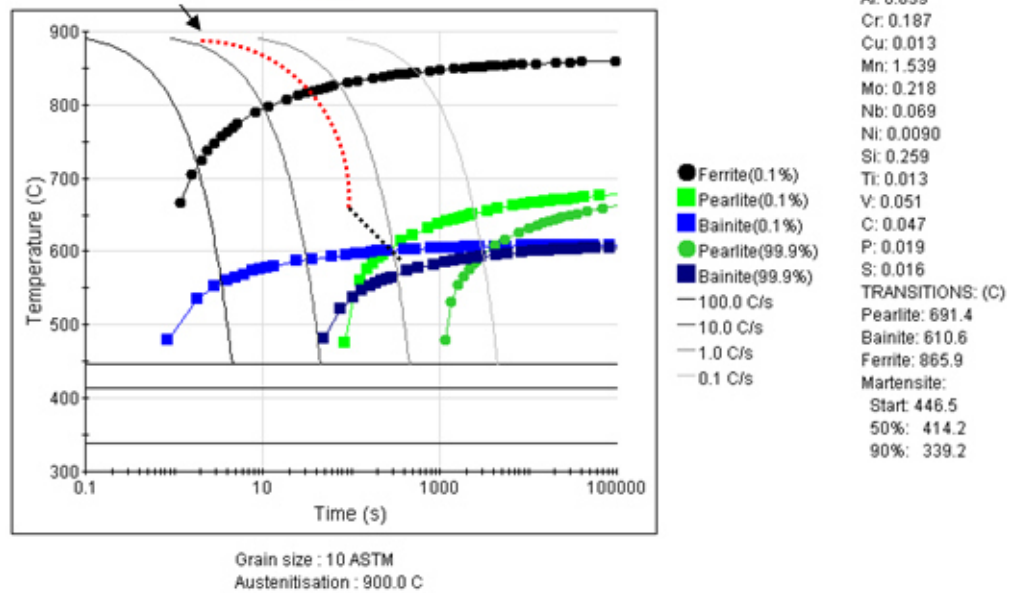


Figura 4.2 Diagrama CCT de lote de acero API 5L X65.

Utilizando como base el diagrama de fases Fe-C, figura 2.16, podemos esperar una microestructura de matriz ferrítica con un pequeño porcentaje de perlita, sin embargo en los diagramas CCT y TTT correspondientes al acero API 5L X65 y en base al historial térmico, en el cual se sabe que la placa de acero fue enrollada a muy alta temperatura y enfriada a una velocidad rápida para llegar a una temperatura por debajo de 660°C, línea roja en el diagrama CCT figura 4.2, se puede observar que a la temperatura y el tiempo a los cuales se realiza el tratamiento térmico de recocido se espera la presencia de tres fases las cuales son ferrita, con un porcentaje pequeño de perlita y bainita. Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran los diagramas TTT y CCT para el acero API 5L X65.

Se calculó la velocidad de enfriamiento de la placa en dos etapas en la cual la primera marcada en rojo fue calculada mediante la ecuación 4.1 haciendo un balance de energía en una placa plana y considerando la temperatura como función del tiempo, para esta situación el balance de energía toma una forma simple en la cual el calor que pierde la placa es por convección forzada del aire.

Ecuación 4.1

$$-V\rho C_p \frac{dT}{dt} = hA(T - T_f)$$

Donde la velocidad de enfriamiento está dada por:

Ecuación 4.2

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{h A}{\rho C_p V} (T_o - T_f)$$

Dónde:

h= coeficiente de transferencia por enfriamiento por aire W/m²K

Cp= capacidad calorífica del acero J/KgK

ρ= densidad del acero kg/m³

A/V= se considera como el espesor de la placa/2

T_{inicial}= 1143 K

T_{final}= 933 K

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{200 \text{ W/m}^2\text{K}}{7833 \text{ kg/m}^3 (465 \text{ J/kgK}) (0.004\text{m})} (1143 - 933) = -2.882 \text{ K/s}$$

Una vez calculada la primera etapa de enfriamiento, se supuso la segunda etapa (marcada en negro), basados en la temperatura de enrollado y la presencia de bainita en el acero, obteniendo un valor de velocidad aproximado de 0.35 K/s. Con el diagrama CCT y el cálculo de la velocidad de enfriamiento se puede observar la trayectoria marcada en línea punteada roja y negro en la figura 4.2 lo que se demuestra la formación de pequeñas porcentajes de bainita y perlita con una matriz de fase ferrita.

4.3 CARATERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Para conocer la microestructura del acero API5L X65 se sometió a un proceso de caracterización a las muestras en dos zonas obtenidas directamente de la placa, por microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB).

4.3.1 SECCIÓN SUPERFICIAL MICROSCOPIA ÓPTICA

Las figuras 4.3 y 4.4 describen la sección superficial de la placa, se observa la presencia de las fases características de este tipo de aceros; una matriz predominante de ferrita cuya coloración es clara, las fases de perlita en coloración oscura y bainita en un tono menos oscuro, marcadas con un círculo en la figura 4.4. Se obtuvo un tamaño de grano ASTM 10 mediante los plantillas de comparación y el procedimiento planimétrico establecidos en la norma ASTM E-112-96.

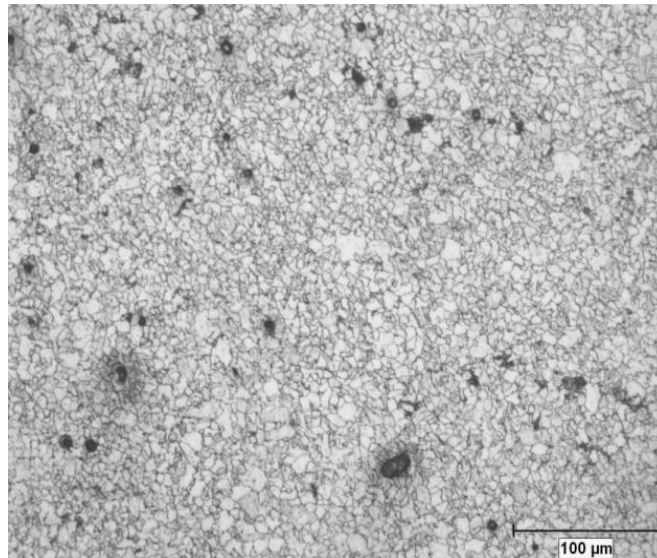


Figura 4.3 Microestructura de la zona superficial del acero API 5L X65 a 200X.

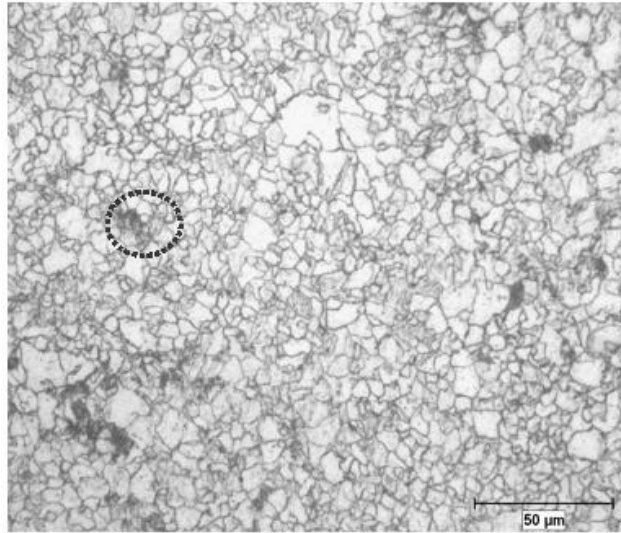


Figura 4.4 Microestructura de la zona superficial del acero API 5L X65 a 400X donde se observan las diferentes coloraciones en las fases.

4.3.2 SECCIÓN TRANSVERSAL MICROSCOPIA ÓPTICA

Además se caracterizó la zona transversal de la placa del acero API 5L X65, y se observó de igual forma la presencia de las tres fases antes mencionadas, en las figuras 4.4 y 4.5 la distribución de la perlita y pequeños porcentajes de bainita las cuales están presentes en forma de bandas esto debido a la laminación a la cual fue sometida la placa durante su proceso de fabricación.

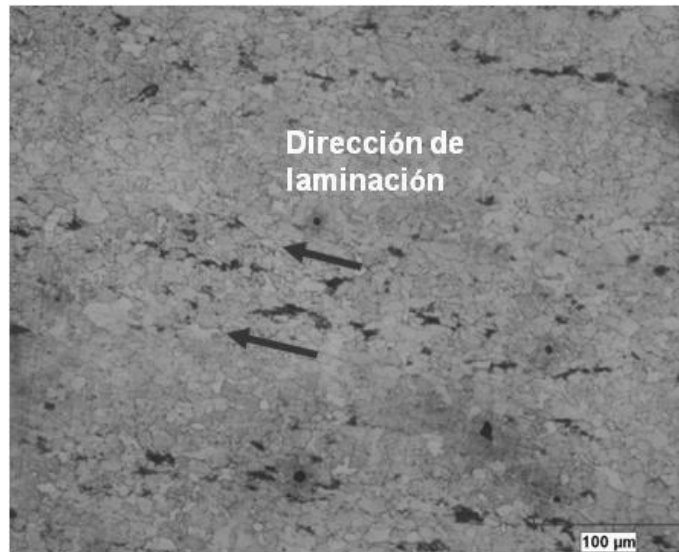


Figura 4.5 Microestructura de la zona transversal del acero API 5L X65 a 200X las flechas indican la dirección de laminación.

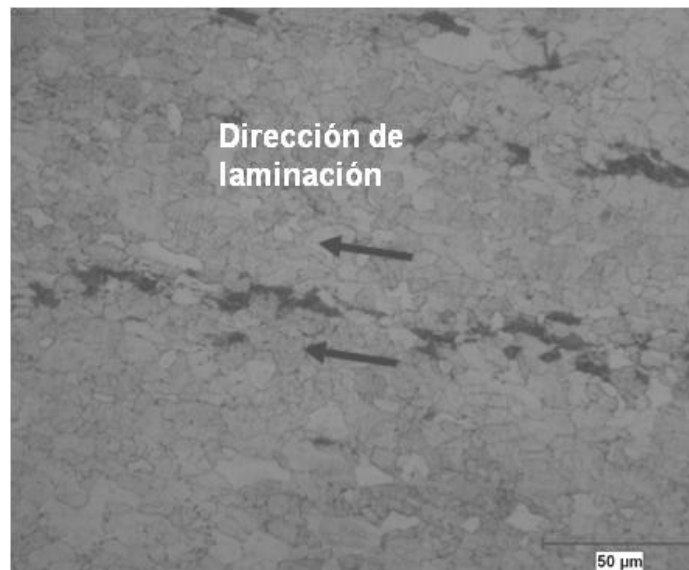


Figura 4.6 Microestructura de la zona transversal del acero API 5L X65 a 400X las flechas indican la dirección de laminación.

De estos resultados se puede observar que hay mayor porcentaje de perlita en la zona transversal además de tener un tamaño de grano más grande en comparación de la zona superficial, estos resultados son de esperarse ya que el centro de la placa enfría a una velocidad más lenta desde su etapa inicial

de fabricación y durante el enfriamiento en el estado sólido, con el diagrama CCT podemos observar que a velocidades más lentas que las calculadas en la superficie esperamos tener una estructura con mayor proporción de perlita con una morfología bandeada que es el típico en las aleaciones con estas características. Con la finalidad de observar la morfología de las fases bainita y perlita presentes en la microestructura del acero X65 éste también fue analizado mediante microscopía electrónica de barrido.

4.3.3 SECCIÓN SUPERFICIAL MEB

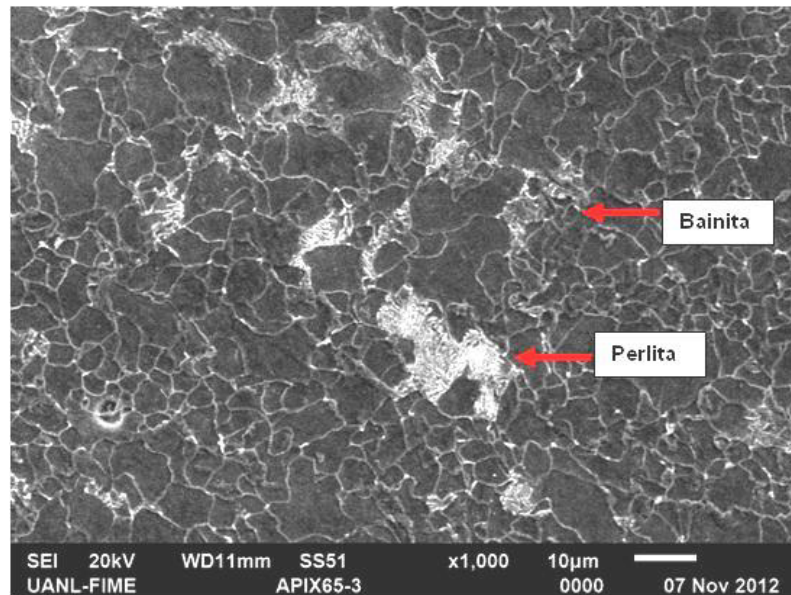


Figura 4.7 Morfología de la perlita y bainita en la zona superficial a 1000X utilizando MEB y el detector de electrones secundarios.

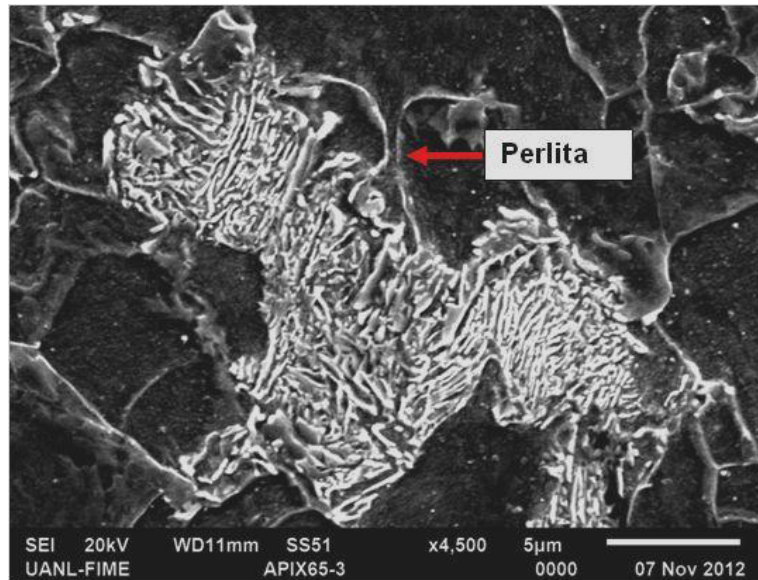


Figura 4.8 Morfología de la perlita a 4500X utilizando MEB y detector de electrones secundarios.

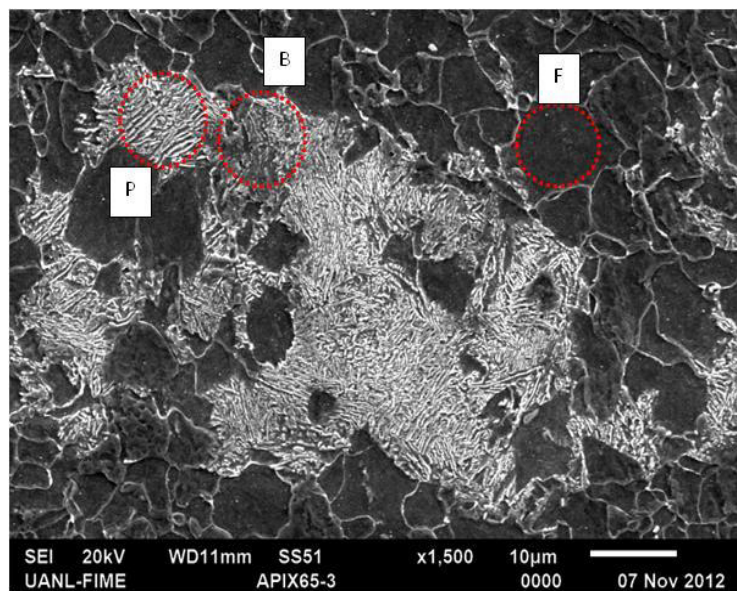


Figura 4.9 Morfología de zonas de bainita (B), perlita (P), ferrita (F) y límites de grano de carburo de hierro (Fe_3C) a 1500X utilizando MEB y detector de electrones secundarios.

4.3.4 SECCIÓN TRANSVERSAL MEB

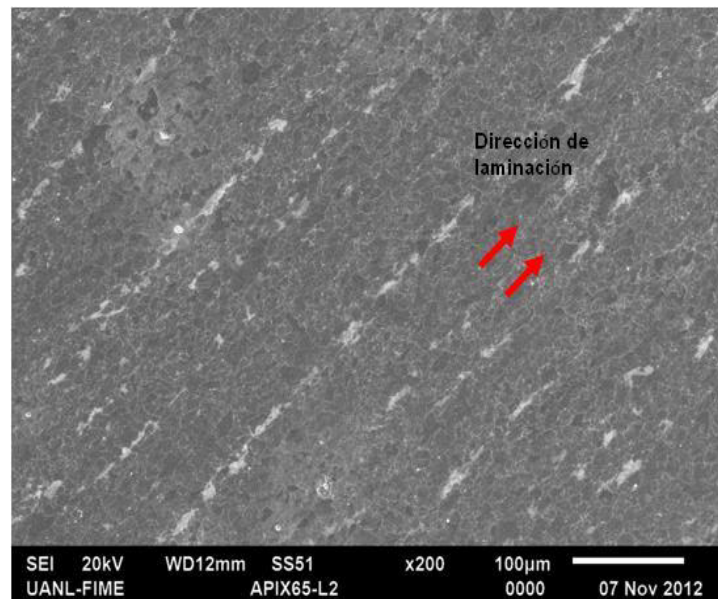


Figura 4.10 Morfología de la perlita y bainita en la zona transversal a 200X utilizando MEB con el detector de electrones secundarios.

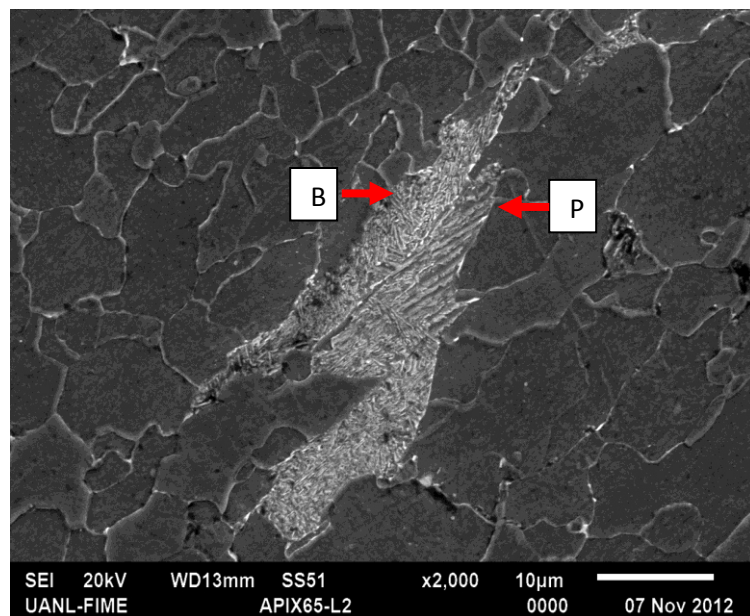


Figura 4.11 Morfología de la bainita y perlita en la zona transversal a 2000X utilizando MEB con el detector de electrones secundarios.

Al igual que en las microestructuras analizadas mediante microscopía óptica se pudo observar mediante MEB zonas con presencia combinada de bainita y perlita.

4.4 RELACIÓN DE NÚMERO DE REYNOLDS, VELOCIDAD PERIFÉRICA Y VELOCIDAD DE ROTACIÓN

Para conocer la relación que existe entre la velocidad periférica, velocidad de rotación (RPM) y número de Reynolds y su efecto con la temperatura se procedió a hacer los cálculos necesarios.

Para la velocidad periférica se necesita conocer el valor de la circunferencia y el valor de RPM del electrodo de trabajo y en base a la ecuación 4.3 se puede deducir el valor de la circunferencia:

Perímetro de la circunferencia electrodo de trabajo:

Ecuación 4.3

$$L = 2\pi * radio$$

$$L = 2\pi(0.6 \text{ cm}) \left(\frac{1 \text{ mt}}{100 \text{ cm}} \right) = 0.0376 \text{ m}$$

Una vez calculado la circunferencia que es la distancia que se recorre en cada rotación completa (revolución) y teniendo el valor RPM se convierte a velocidad lineal en m/s:

$$\frac{m}{s} = (\text{circunferencia del electrodo})(\text{valor de RPM}) \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} \right)$$

Y para calcular el número de Reynolds recordando la ecuación 2.17 y adecuándola para este caso en particular:

$$Re_{RCE} = \frac{u_{ECR} d_{ECR}}{\nu} = \frac{u_{ECR} d_{ECR} \rho}{\mu}$$

Donde u_{ECR} es la velocidad periférica del ECR, d_{ECR} es el diámetro del ECR, ρ y μ densidad y viscosidad a 25°C y 60°C respectivamente de la solución acuosa 3% NaCl.

Una vez obtenido los valores de velocidad se realizó un gráfico que involucra la relación que existe en éstos y el número de Reynolds, así por ejemplo para una velocidad de 100 RPM y 25°C el valor de la velocidad lineal es igual a: 0.061 m/s, y en este caso con este valor de velocidad obtenemos un $Re = 692.90$

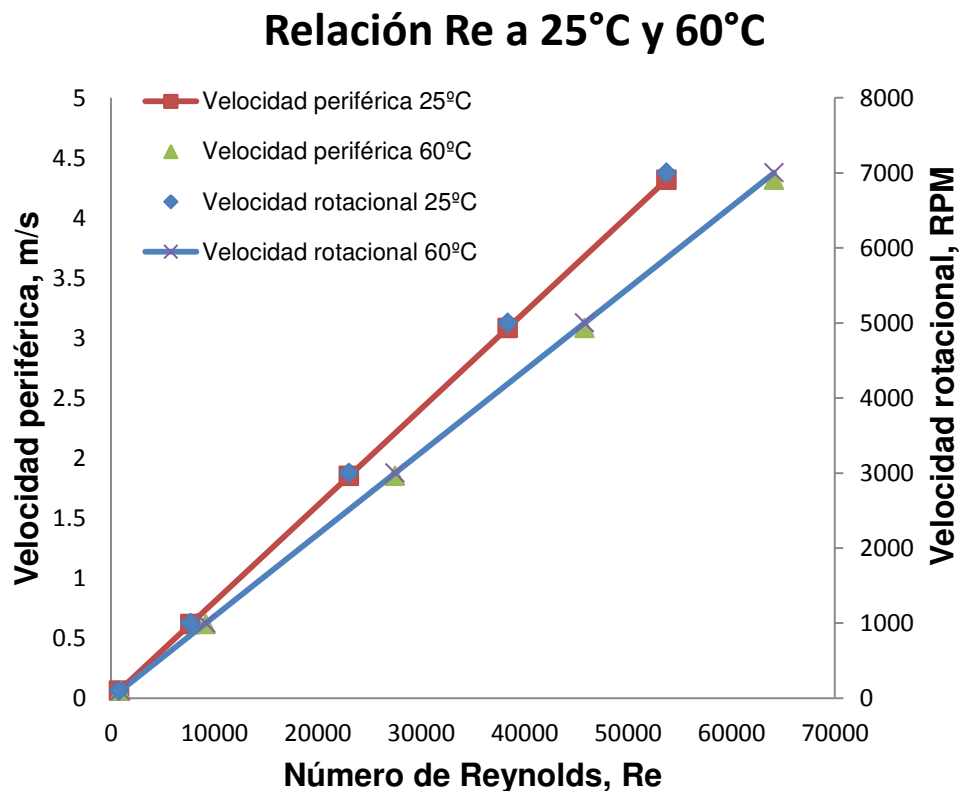


Figura 4.12 Equivalencia de la velocidad de rotación (RPM) y la velocidad periférica (m/s) del electrodo respecto al número de Reynolds, Re a 25°C y 60°C.

La figura 4.12 se demuestra que hay una clara relación lineal entre el número de Reynolds y la rotación del electrodo en m/s y RPM; si se aumenta la velocidad, en un número de Reynolds crítico ($Re_{crit}=2100$), que equivale a 303

RPM el flujo se vuelve turbulento, entonces existe un mecanismo adicional en la transferencia de masa que es causada por las fluctuaciones rápidas y aleatorias de la velocidad alrededor de su valor medio. El Re_{crit} para la transición entre el flujo laminar y turbulento puede variar dependiendo de la geometría del cilindro.

Por otro lado a una temperatura de 60°C se observa un desplazamiento hacia abajo de la línea de relación de Reynolds vs velocidad, esto se atribuye a que el valor de la densidad disminuye con el aumento de la temperatura, a pesar de que la viscosidad disminuye, también podemos observar que necesitaríamos una menor velocidad para alcanzar el Reynolds ($Re_{critico}$), por lo que a una velocidad de rotación de 229.27 RPM el flujo se volverá turbulento bajo estas condiciones. Así a menores temperaturas se esperarí un efecto contrario a lo antes mencionado.

4.5 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Para las pruebas electroquímicas se preparó la solución de trabajo, una vez preparados los electrodos y la solución de trabajo se registraron las curvas de polarización potenciodinámicas para la calibración del equipo y las pruebas con el acero API 5L X65 a 25 y 60°C, a una velocidad de barrido de 1mv/s, comenzando el potencial de barrido en el potencial de corrosión (E_{corr}) hacia potenciales más catódicos. Es importante mencionar que la polarización catódica se hizo por separado con el fin de obtener un mejor estudio catódico.

4.5.1 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE TRABAJO

La utilización de electrolitos de NaCl al 3% (salmuera) es debido a que estos dos componentes proporcionan características similares a las presentes en el transporte de crudo en el momento de su extracción y de esta manera se podrá simular mejor las condiciones de servicio en un hidrocarburo.

Las propiedades del agua a 3% NaCl a dos diferentes temperaturas se muestran en la tabla siguiente:

Temperatura °C	Electrolito:NaCl (%W*)	pH	ρ (kg/m ³)	μ (kg/ms)
25	3	4.1	1024	0.0009875
60	3	4.1	1010	0.000816

*% W: por ciento en peso

Tabla 4.3 Caracterización de la solución acuosa a 3% NaCl³⁹.

4.5.2 CÁLCULO DEL DIÁMETRO EXPUESTO DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Los electrodos de trabajo de forma cilíndrica con 0.8 cm de altura y 1.2 cm de diámetro, fueron utilizados en los experimentos electroquímicos, los cuales tienen un área expuesta total de 3.02 cm², esto se calculó mediante el siguiente análisis:

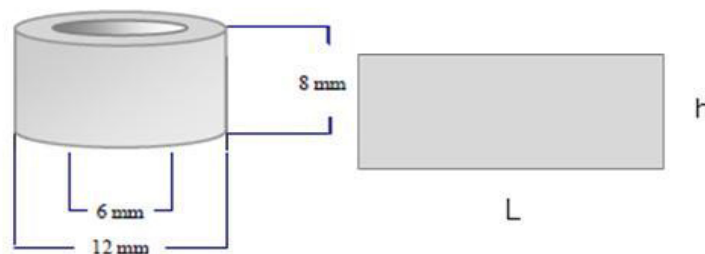


Figura 4.13 Área de la superficie cilíndrica.

Para el cálculo del área lateral del cilindro (figura 4.13) está formada por un rectángulo de altura "h" y el perímetro de la circunferencia electrodo de trabajo "L" calculado en la ecuación 4.3:

Ecuación 4.3

$$L = 2\pi r$$

$$L = 2(3.1416)(0.6\text{cm}) = 3.769\text{ cm}$$

Por lo que el área lateral expuesta es:

Ecuación 4.4

$$A_{expuesta} = 2\pi rh$$

$$A_{expuesta} = (3.769cm)(0.8cm) = 3.02cm^2$$

En base a las figuras anteriores es posible concluir que a una temperatura de 60°C la corriente catódica medida también es afectada por el flujo, la cual en este caso en particular puede ser asociada también por la reducción de H^+ . En la figura 4.27 (a) es posible ver la comparación de densidad de corriente teórica (i_{lim,teo,H^+}) y la densidad de corriente experimental ($i_{lim,exp}$) de la reducción de H^+ tienen buena correlación. En las figuras 4.27 b) y c) se realizó una comparación aplicando la concentración del H_2CO_3 a 25°C (0.1 mol/m³) y la calculada a 60°C (0.01644 mol/m³) y de igual manera se concluye que la reducción H^+ tiene una mejor correlación.

En general, el mejor ajuste de las densidades de corrientes teóricas y experimentales corresponde a la reducción de H^+ .

En las figuras 4.27 (a, b y c) se observa el incremento de la interceptación calculada (12.4 A/m²) en comparación con el valor de la pendiente estimada a 25°C con un valor promedio de (2.45 A/m²). Estas observaciones indican una clara tendencia de los valores medidos de densidad de corriente y del componente independiente del flujo (representado por la intersección) para aumentar cuando la temperatura del medio ambiente incrementa.

El efecto más pronunciado fue el aumento en la transferencia de masa controlada i_{lim} resultante de un aumento en el coeficiente de difusión (D) para H^+ y H_2CO_3 y una disminución de la viscosidad a temperaturas más altas.

4.5.6.1 RELACIÓN E_{corr} VS NÚMERO DE REYNOLDS A 60°C.

Para la muestra API 27 la cual se expuso a una temperatura de 60°C se obtuvo la relación de la E_{corr} respecto al número de Reynolds como se observa en la figura 4.28.

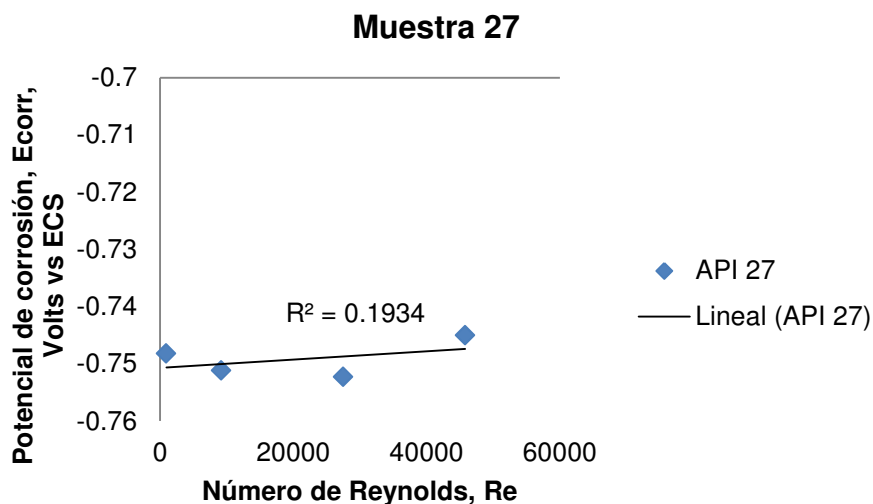
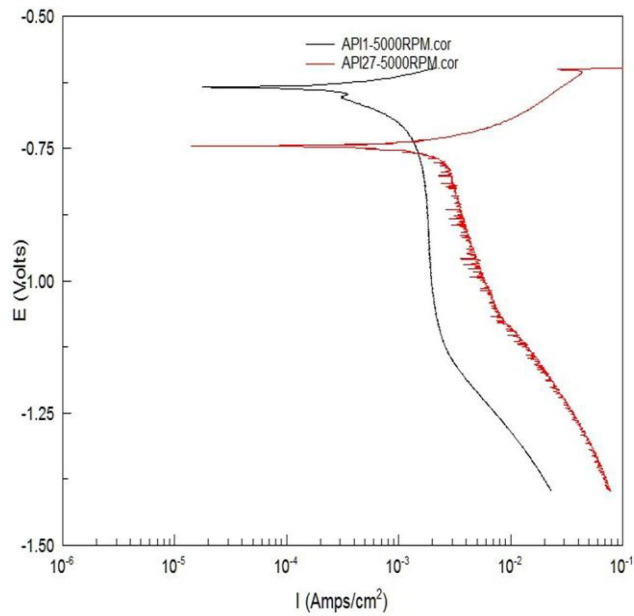
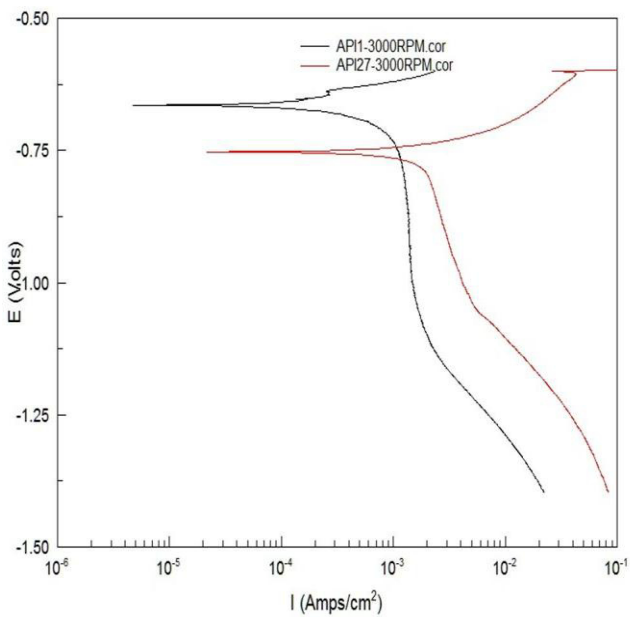
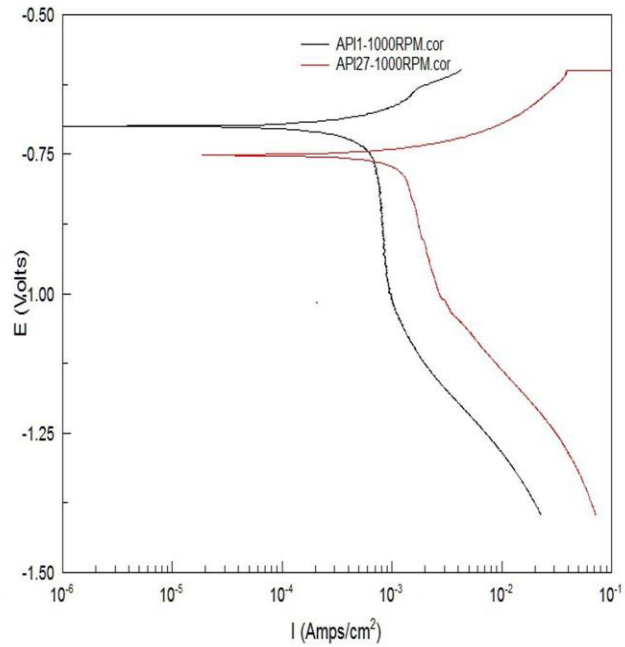
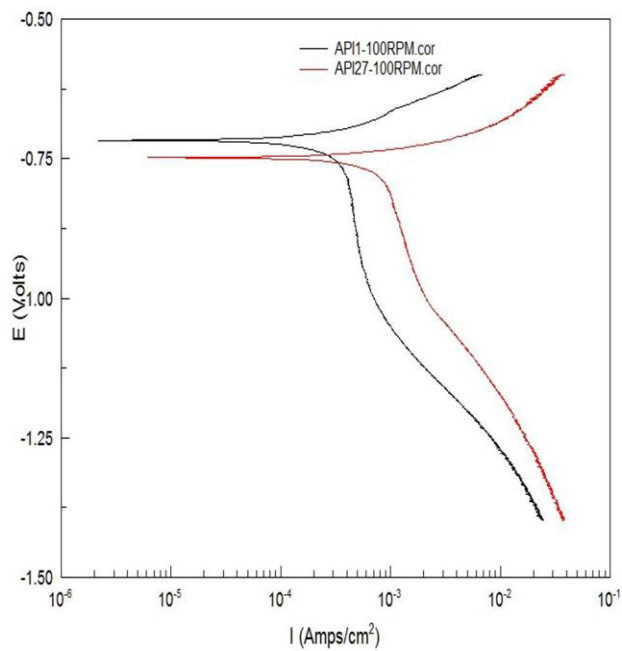


Figura 4.28 Valores de medición del potencial de corrosión E_{corr} como una función del número de Reynolds para la muestra 27 (API27) del acero API 5L X65.

En la figura 4.28 se observa que la escala del número Reynolds cambia esto debido a la dependencia del Reynolds con la temperatura como se vio en la figura 4.12 (aumenta conforme aumenta la temperatura) además podemos ver aumento mínimo del valor del potencial de corrosión E_{corr} por lo que se observó que la tendencia se mantuvo casi constante, a medida que aumenta la velocidad de rotación.

4.5.6.2 COMPARACIÓN DEL EFECTO DEL FLUJO TURBULENTO EN E (VOLTS) a 25°C y 60°C.

La figura 4.29 demuestra la comparación de las curvas potenciodinámicas a diferentes velocidades de rotación y a las temperaturas de 25°C (en color negro) y 60°C (en color rojo).



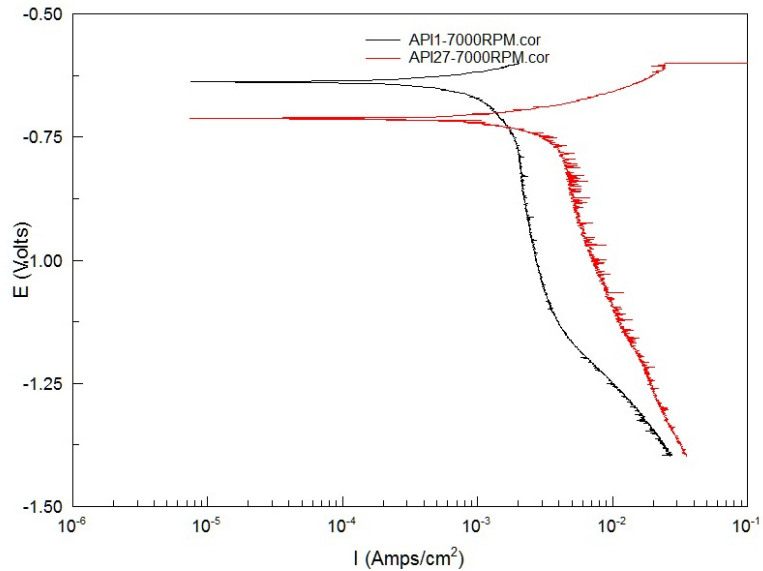


Figura 4.29 Curvas de polarización potenciodinámicas en una solución acuosa 3% NaCl satura con CO₂ a diferentes temperaturas de las muestras API1 y API 27.

En base a este análisis se puede concluir que a una temperatura de 60°C el potencial de corrosión es siempre más anódico a diferentes velocidades de rotación en comparación de una temperatura de 25°C.

4.5.4.3 GRÁFICO COMPARACIÓN DEL EFECTO TURBULENTO EN E_{corr} A 25°C y 60°C.

La dependencia del potencial de corrosión medido (E_{corr}) con la velocidad de rotación del ECR y la solución de temperatura se muestra en la figura 4.30.

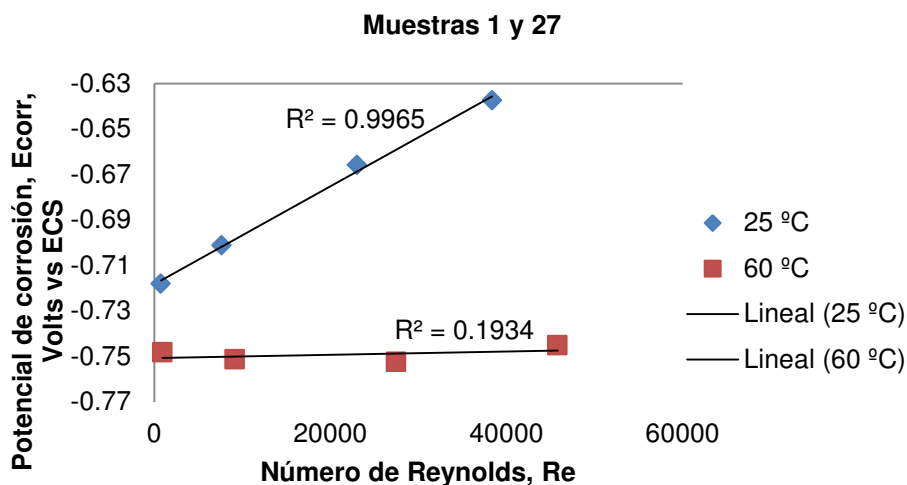


Figura 4.30 E_{corr} obtenidos a partir de las curvas de polarización catódica de la muestra 1 (figura 4.23) y la muestra 27 (figura 4.28), a diferentes velocidades de rotación y temperatura, medidas en una solución acuosa 3% NaCl saturada con CO_2 .

Esta figura muestra que la medida de E_{corr} es dependiente de la temperatura del medio ambiente y la velocidad de rotación del electrodo. Se observa que la dependencia de E_{corr} en la velocidad de rotación es más evidente a temperatura ambiente (25°C), ya que a una temperatura de 60°C dicha dependencia no es tan significativa. También está claro que, conforme la temperatura de la solución aumente los valores medidos de E_{corr} se vuelven más anódicos.

4.5.7 ESTABILIZACIÓN DEL POTENCIAL

Generalmente, cuando un electrodo de trabajo se expone a una solución que altera su potencial electroquímico y estabilidad integral, en los primeros instantes del contacto metal solución y dependiendo también de algunos otros factores del medio que lo rodea, el metal sufre una reacción acelerada de desintegración u oxidación, pero luego alcanza un estado de corrosión estable, en el cual trata de permanecer por largo tiempo.

Para esto se sometió a la muestras a las condiciones hidrodinámicas ya mencionadas, pero analizando el cambio del potencial a través del tiempo mediante un gráfico de E vs t.

Bajo las siguientes condiciones de toma de datos:

Muestra	Tiempo de exposición	Velocidad de rotación	Rango de Potencial
API 14	96 horas	100 RPM	-2 a 2 Volts
API 16	96 horas	70000 RPM	-2 a 2 Volts

Tabla 4.13 Condiciones experimentales consideradas para el análisis del potencial a través del tiempo de un acero API 5L X65 en un solución 3% NaCl saturada con CO₂ a temperatura ambiente.

Como se mencionó en la tabla anterior los muestras API14, API16, fueron sometidas a diferentes velocidades de rotación por diferentes lapsos de tiempo y se analizó el potencial a través del tiempo.

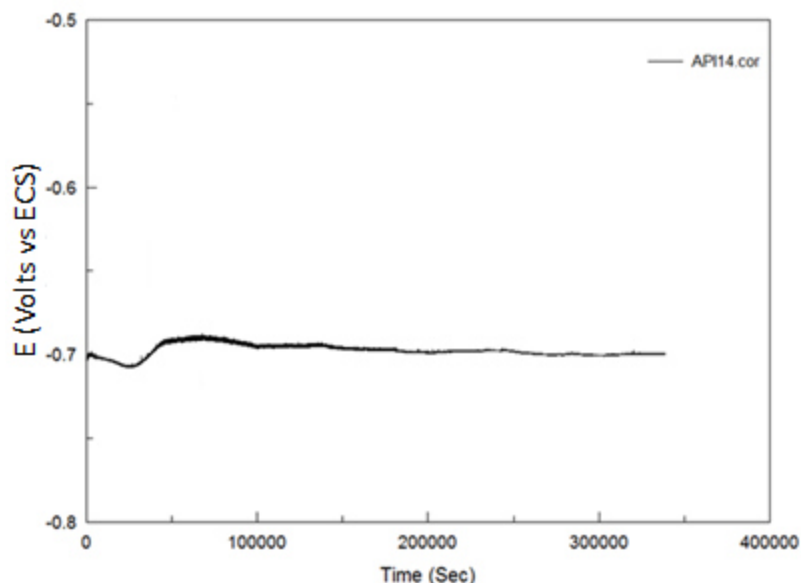


Figura 4.31 Gráfico E vs t de la muestra 14, a 100 RPM en una solución acuosa NaCl 3% saturada con CO₂ por 96 horas.

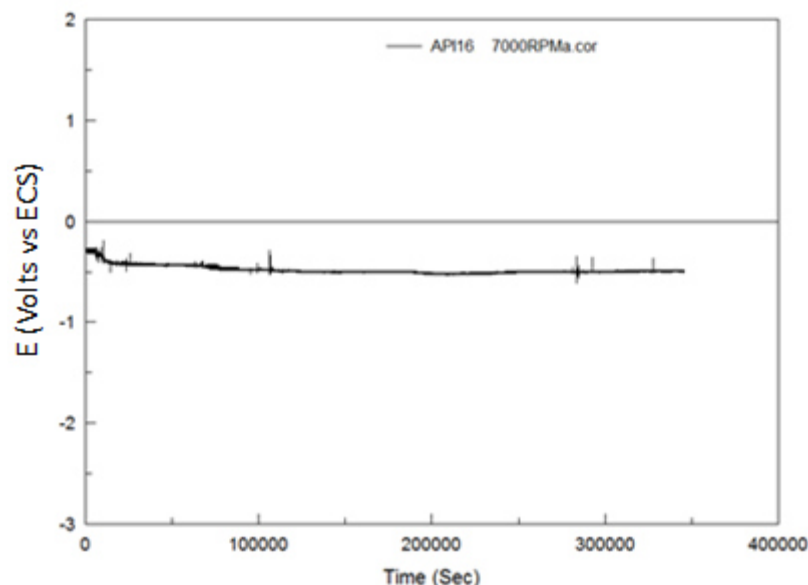


Figura 4.32 Gráfico E vs t de la muestra API 16, a 7000 RPM en una solución acuosa NaCl 3% saturada con CO₂ por 96 horas.

En las figuras 4.31 y 4.32 se observa que el E_{corr} muestra una clara tendencia a aumentar hacia potenciales más anódicos a medida que aumenta el tiempo de inmersión.

El E_{corr} alcanza un valor de estado estacionario después de 50000 segundos a 100RPM y 20000 segundos a 7000RPM aproximadamente. Los valores medidos de E_{corr} se ven afectados por la velocidad de rotación del ECR.

Los sistemas mantienen el problema de la estabilización del potencial, por sus diversos fenómenos ocurridos desde el momento de la adición del CO₂, pues al comienzo de cada prueba el potencial de reposo mantiene cambios bruscos que impiden que la toma de datos sea satisfactoria.

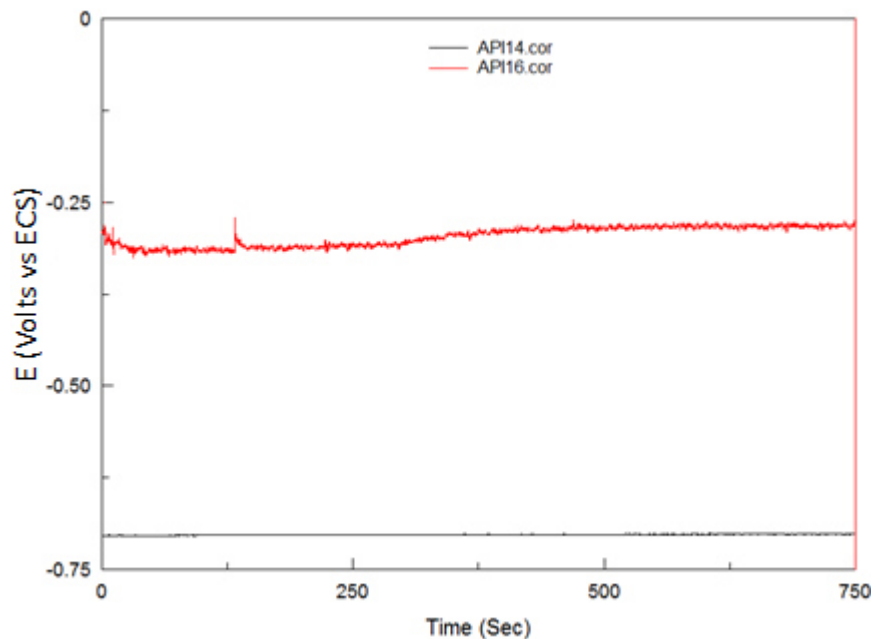


Figura 4.33 Gráfico comparativo de E vs t de la muestra API 14 a 100 RPM, y muestra API 16 a 7000 RPM en una solución acuosa NaCl 3% saturada con CO₂.

La figura (4.33) muestra la variación del potencial de corrosión, E_{corr} de dos muestras del acero API5L X65 a dos velocidades de rotación 100RPM (negro) y 7000RPM (rojo) para el ECR.

El E_{corr} muestra una clara tendencia a ser más anódico a medida que aumenta la velocidad de rotación. Éste cambio a más anódico puede explicarse por el efecto del flujo en la corriente de difusión catódica.

4.5.8 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION MEDIANTE MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) Y MEB/EDAX A 25°C Y 60°C.

Las películas de productos de corrosión son un factor importante en los procesos de corrosión, debido a que su carácter protector aumentará o disminuirá, en determinado momento, la velocidad de corrosión de un sistema en específico.

Mediante el uso de la técnica de MEB y EDAX se realizaron análisis a las muestras expuestas en la solución 3% NaCl saturada con CO₂ a temperatura

ambiente a diferentes velocidades y tiempo de inmersión. Esto para observar la morfología de los productos de corrosión y poder constatar la aparición del carbonato de Hierro (FeCO_3).

Además del uso del Estereoscopio para observar la distribución de los productos de corrosión en las muestras.

4.5.8.1 TEMPERATURA AMBIENTE

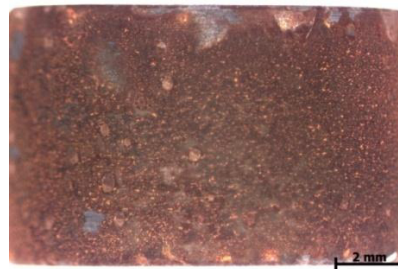
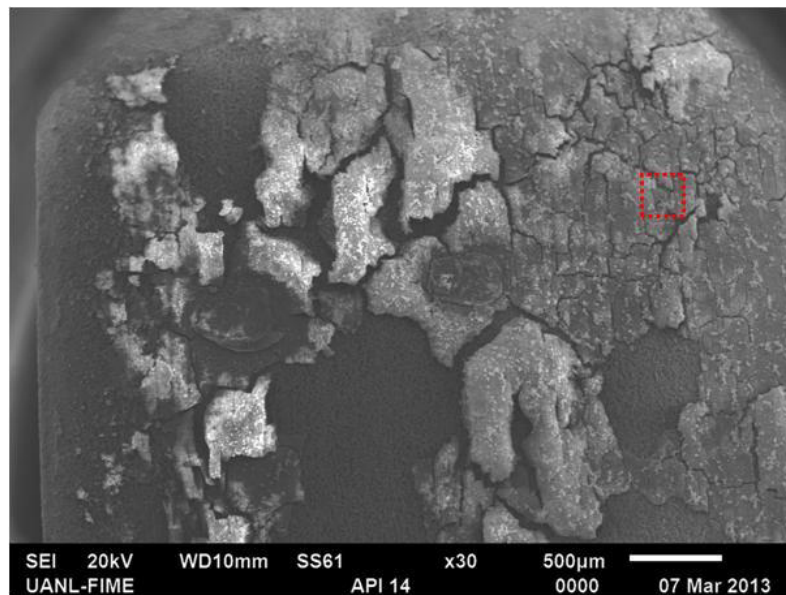
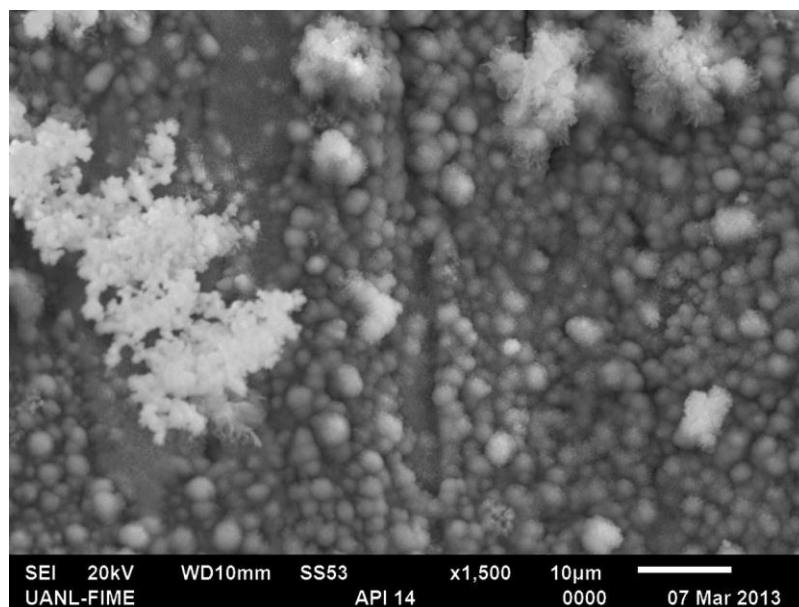


Figura 4.34 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 14” expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO_2 a 100RPM, a temperatura ambiente.

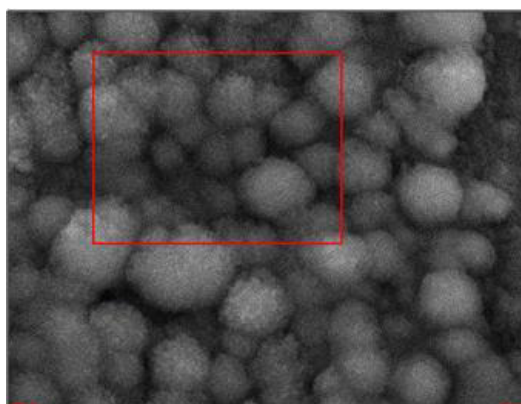


a)

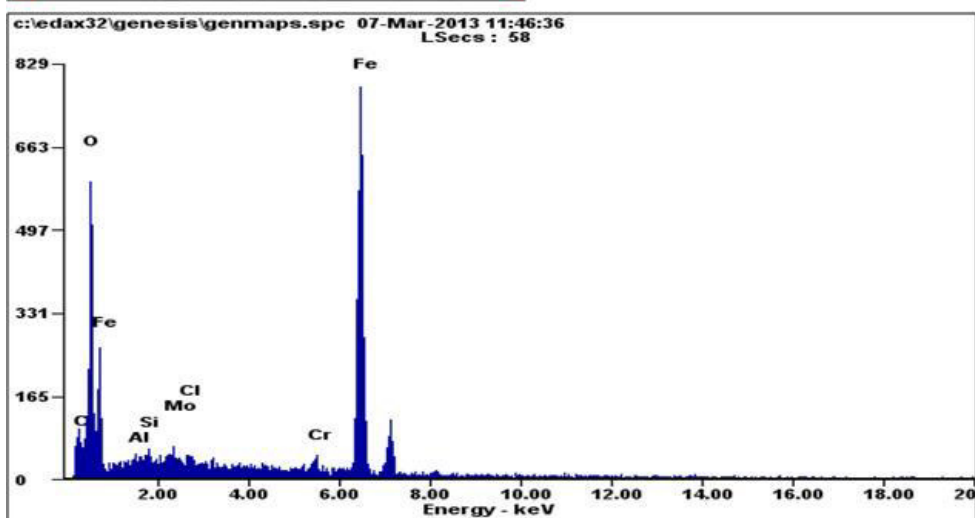


b)

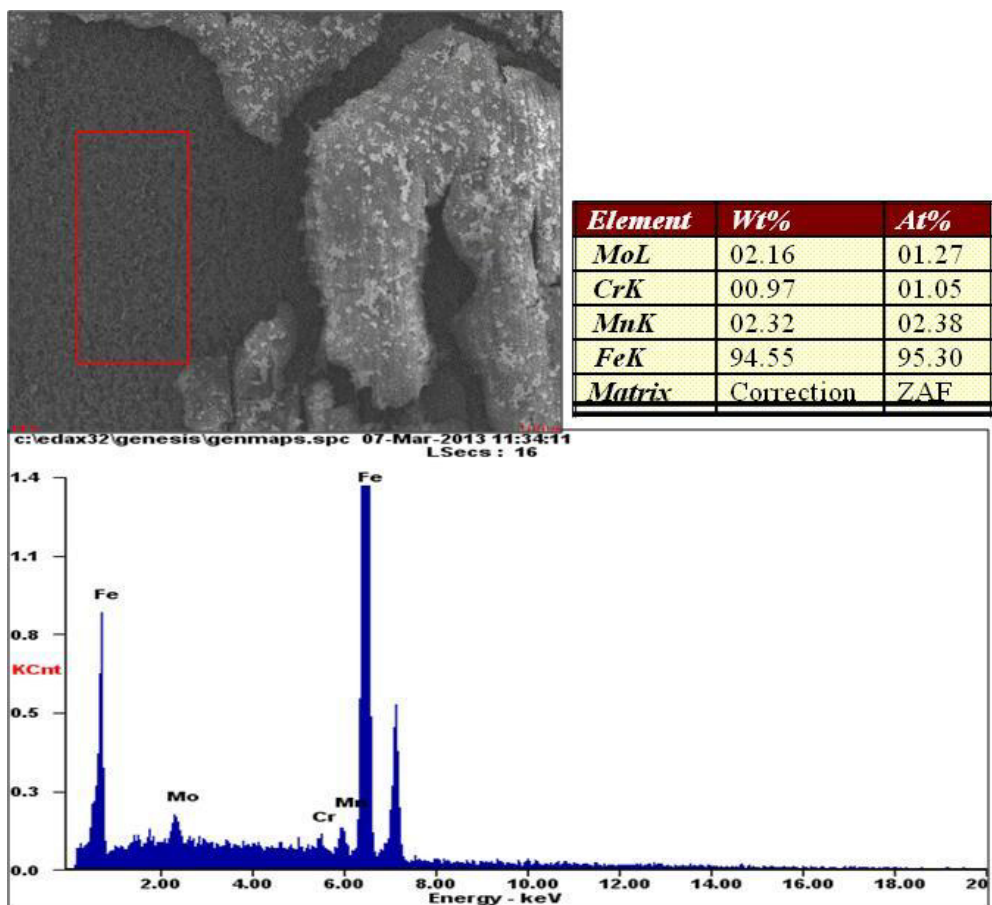
Figura 4.35 Muestra “API14” expuesta por 4 días en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 100RPM, a temperatura ambiente, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 30X y b) zona marcada en cuadro rojo a 1500X.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	12.34	28.35
<i>OK</i>	22.61	39.01
<i>AlK</i>	00.51	00.52
<i>SiK</i>	00.47	00.47
<i>MoL</i>	00.87	00.25
<i>ClK</i>	00.35	00.27
<i>CrK</i>	01.61	00.86
<i>FeK</i>	61.25	30.27
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



a) EDAX de zona de FeCO_3

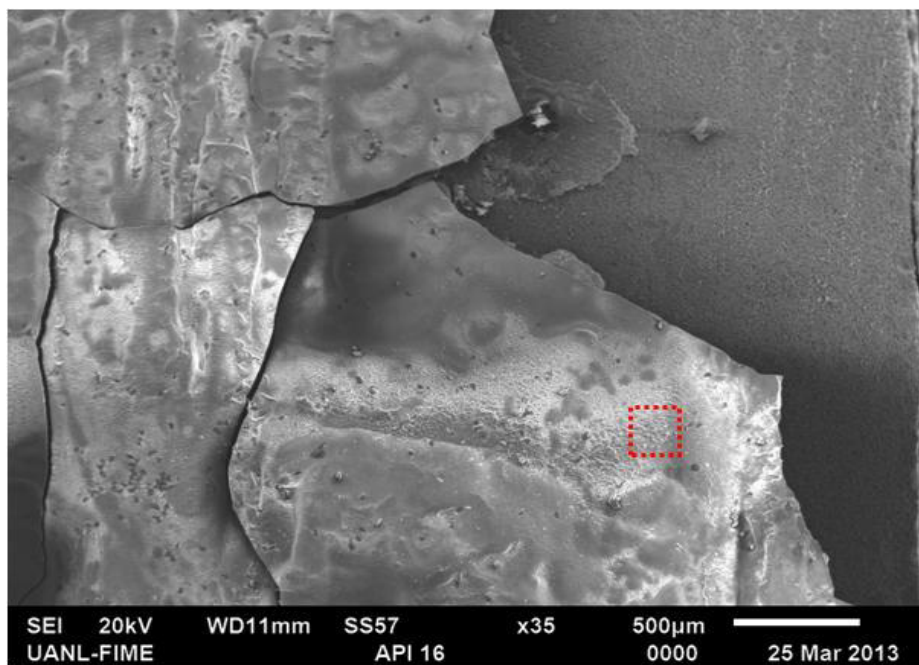


b) EDAX zona de vacío de FeCO_3

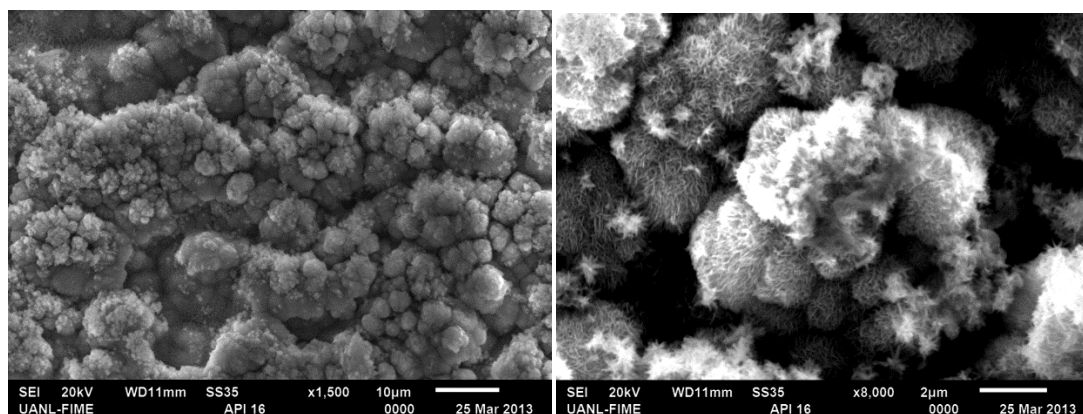
Figura 4.36 a), b) Espectrogramas de la muestra “API14” expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO_2 a 100RPM, temperatura ambiente.



Figura 4.37 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 16”expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO_2 a 7000RPM, a temperatura ambiente.



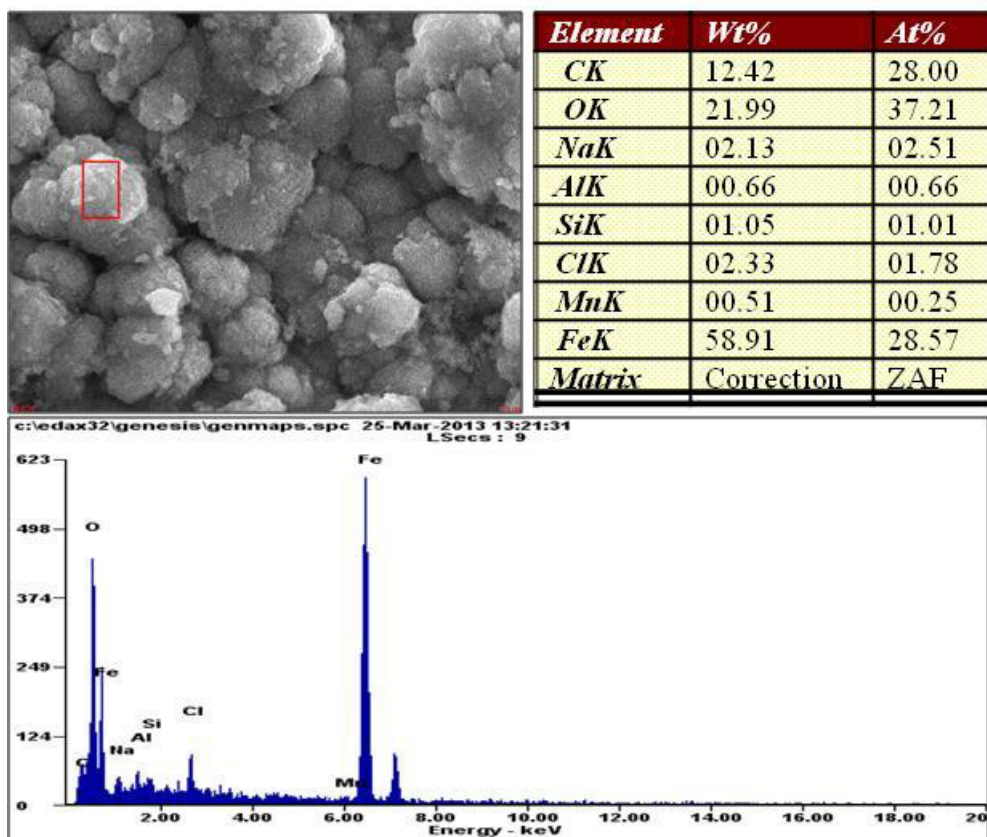
a)



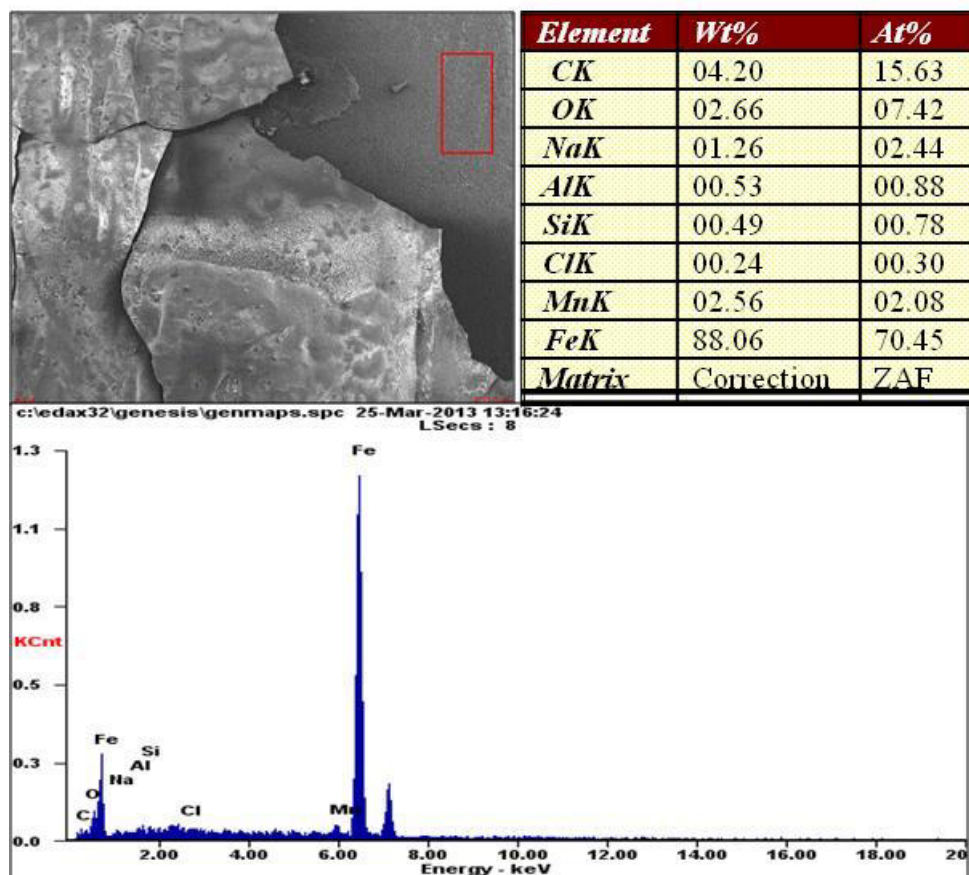
b)

c)

Figura 4.38 Muestra “API16” expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 7000RPM a temperatura ambiente, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 35X y b) 1500X c) 8000X



a) EDAX de la zona FeCO_3

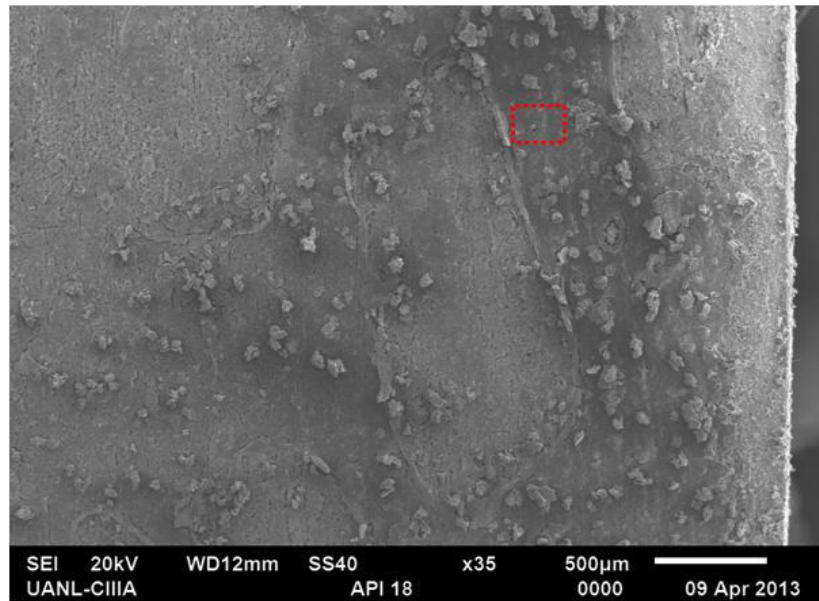


b) EDAX zona de vacío de FeCO_3

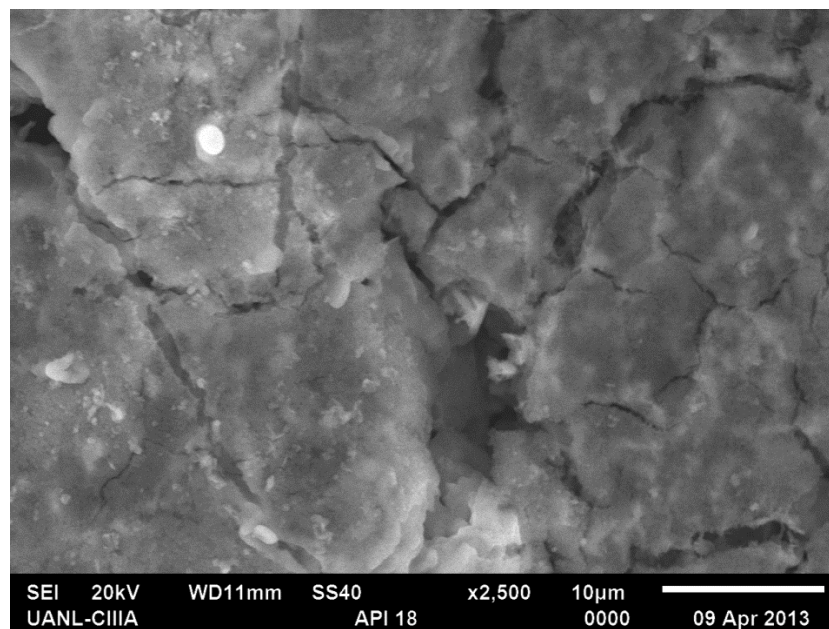
Figura 4.39 a), b) Espectrogramas de la muestra “API16” expuesta por 96 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO_2 a 7000RPM, temperatura ambiente.



Figura 4.40 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 18” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO_2 a 100RPM, a temperatura ambiente.



a)



b)

Figura 4.41 Muestra “API18” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 100RPM, a temperatura ambiente, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 35X y b) zona marcada en cuadro rojo a 1500X.

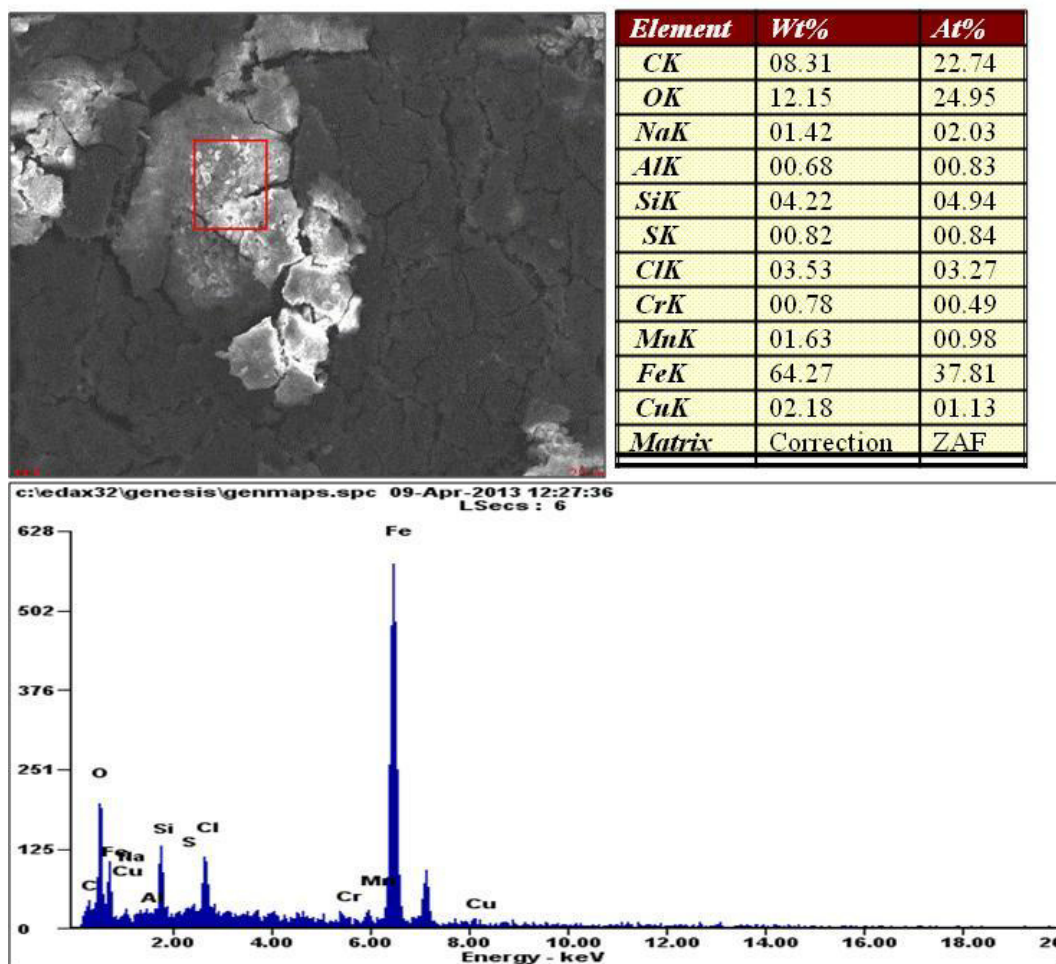
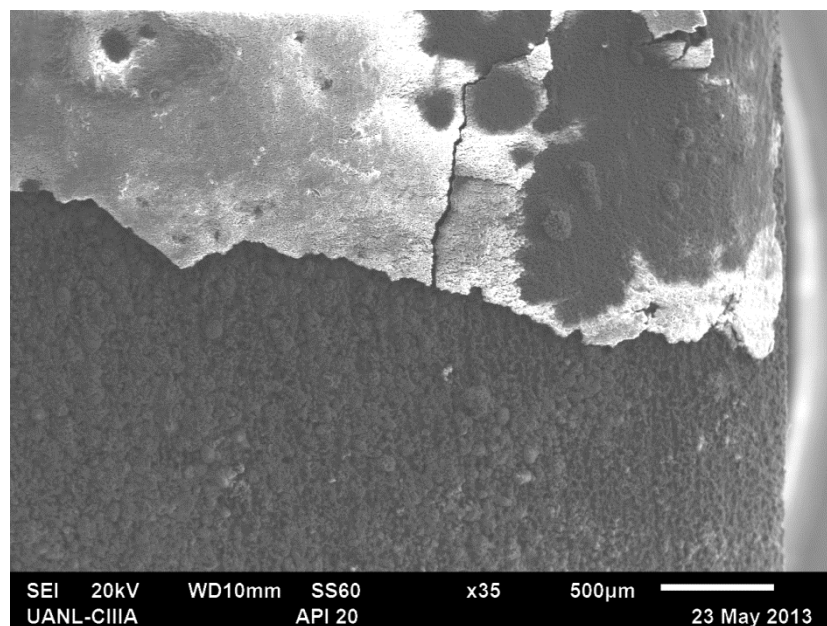


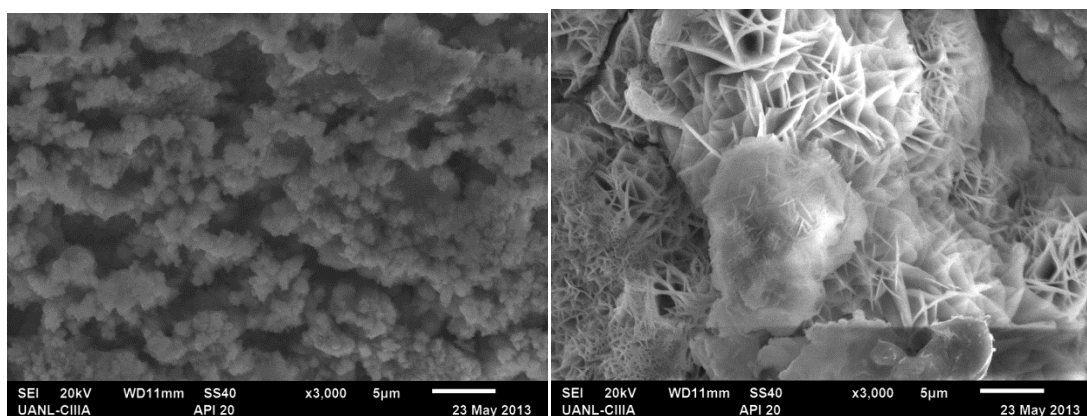
Figura 4.42 Espectrograma de la muestra “API18” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 100RPM, temperatura ambiente.



Figura 4.43 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 20” expuesta por 144 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 7000RPM, a temperatura ambiente.



a)



b) 3000X

c) 3000X

Figura 4.44 Muestra “API20” expuesta por 144 horas en una solución 3% NaCl saturada con CO_2 a 7000 RPM a temperatura ambiente, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 35X b) zona marcada en cuadro rojo a 3000X c) 3000X.

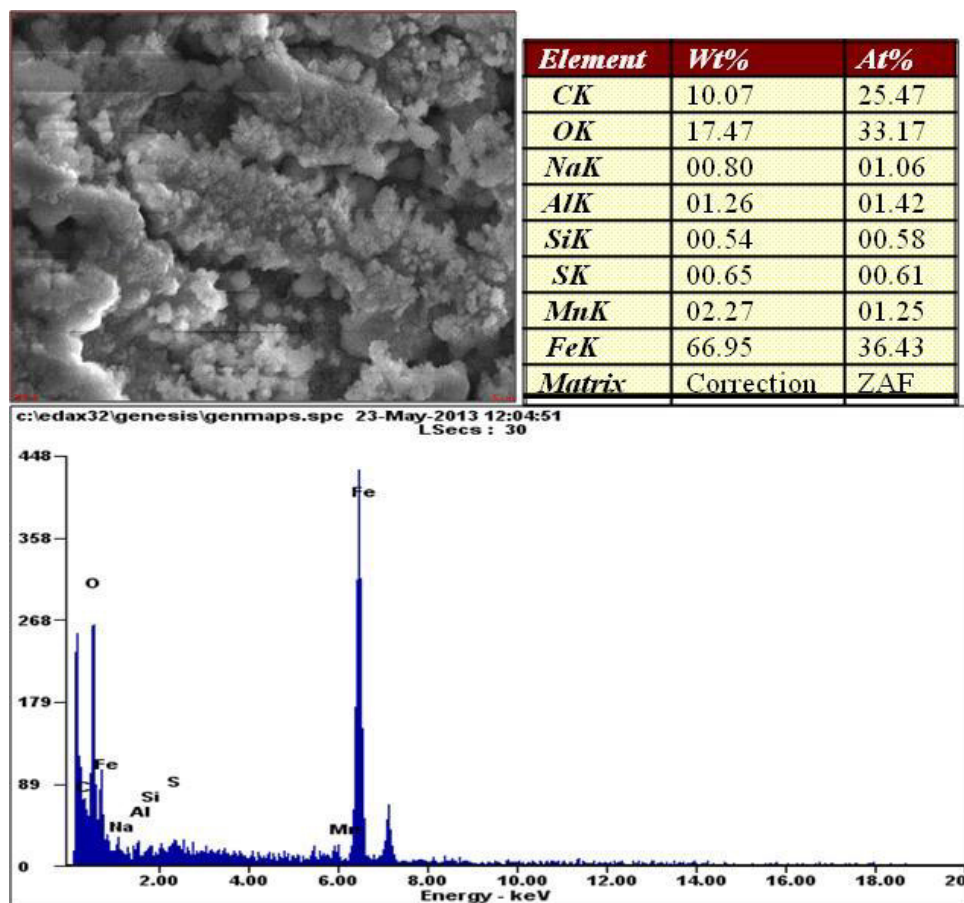


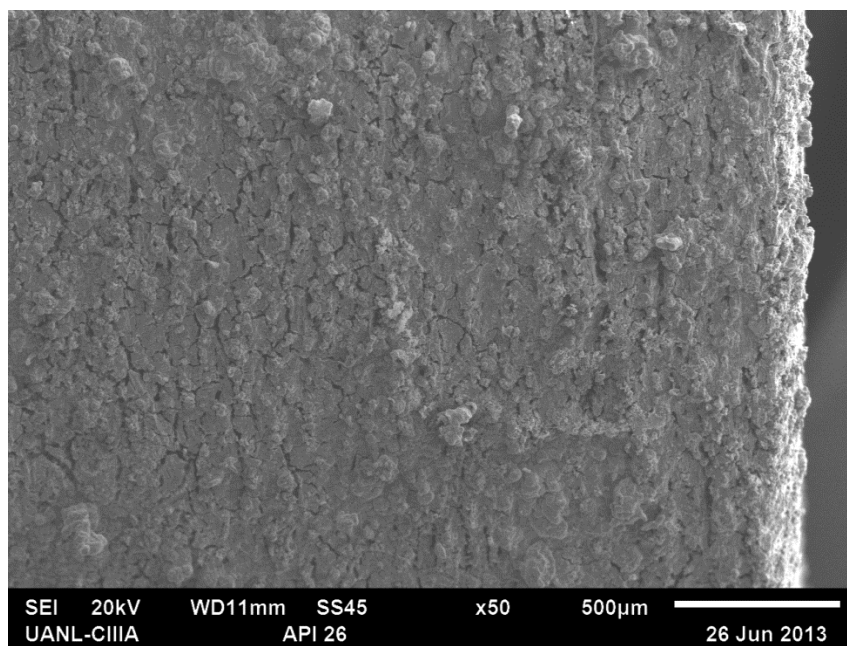
Figura 4.45 Espectrograma de la muestra “API20” expuesta por 144 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 7000RPM, temperatura ambiente.

4.5.8.2 TEMPERATURA A 60°C

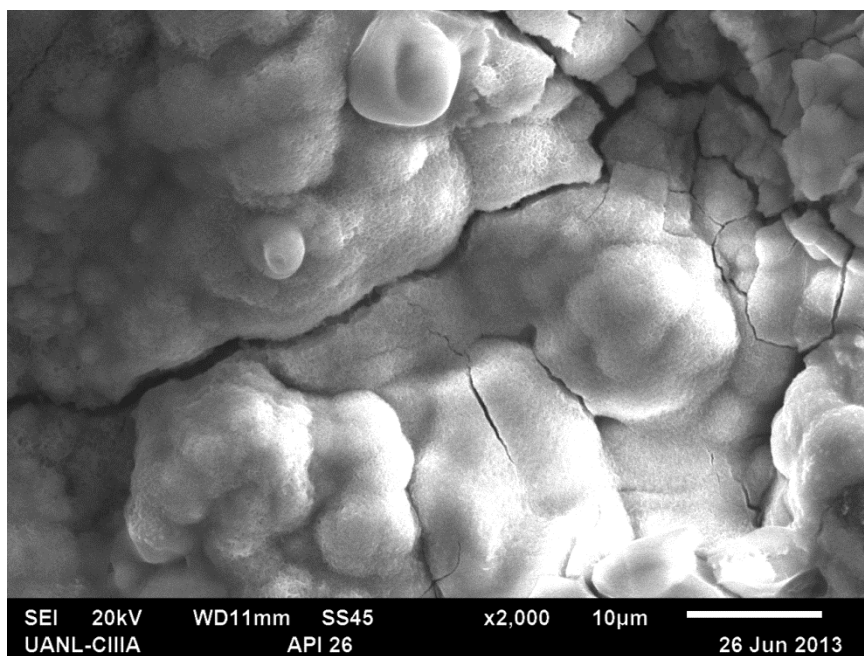
Con la finalidad de acelerar el proceso de corrosión en la formación del carbonato de hierro en la superficie del electrodo de trabajo, se modificó la temperatura en las pruebas hidrodinámicas, obteniendo los siguientes resultados. La cual fue analizada por MO (estereoscopía), MEB y EDAX.



Figura 4.46 Imagen de estereoscopio de la muestra “API 26”expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 100RPM, a temperatura de 60°C.



a)



b)

Figura 4.47 Muestra “API26” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 100RPM, a temperatura de 60°C, utilizando MEB detector de electrones secundarios a) 50X y b) 2000X.

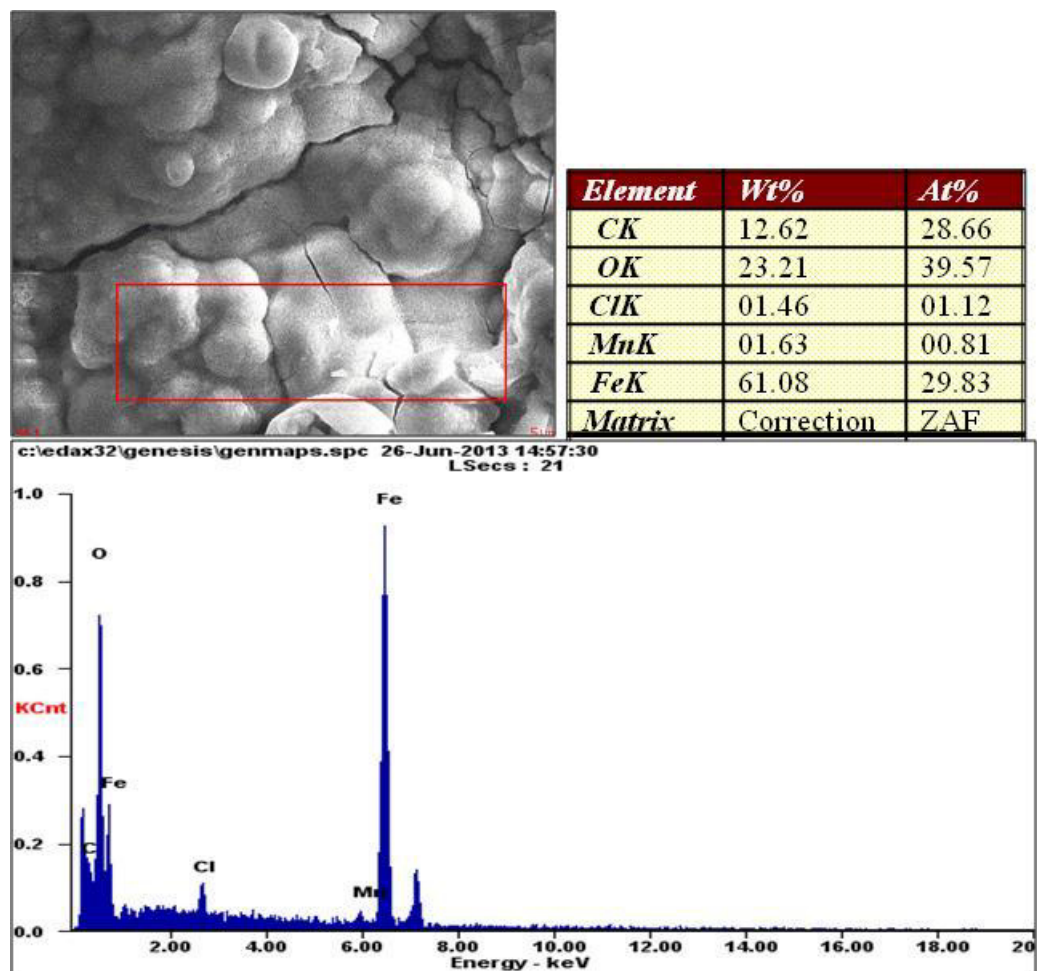


Figura 4.48 Espectrograma de la muestra “API26” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 100RPM, temperatura de 60°C.

Las morfologías de las superficies del acero API 5L X65 en las figuras 4.38 y 4.44 se muestran algunos productos de oxidación tipo cactus (rose bud cactus), glóbulos de carbonato de fierro y estructuras de las grietas aleatorias que no son de naturaleza protectora a 25°C.

Sin embargo en las películas de óxido de 60°C muestra una red homogénea de carbonato de fierro distribuido uniformemente sobre la superficie.

Los análisis de EDAX en las figuras 4.36 (a), 4.39 (a), 4.42 (a), 4.45 (a) muestran la presencia de Carbono en 12.34%, 12.42%, 8.31%, 10.07%

respectivamente, por lo que se puede asumir la presencia de un carbonato en este caso el carbonato de hierro FeCO_3 en una proporción pequeña o en su inicio de formación, debido a que la literatura nos indica que su morfología característica son cristales cúbicos⁴⁰ lo que nos hace concluir que la formación del FeCO_3 estaba comenzando.

Las figuras 4.36 (b) y 4.39 (b) muestran la ausencia o el bajo %peso del carbono en la superficie del sustrato de acero la cual está libre del producto de corrosión, lo que indica que efectivamente la capa que se forma es un carbonato como el FeCO_3 .

A medida que la temperatura aumenta la velocidad de corrosión aumenta debido a la formación de las películas porosas de carbonato de hierro formadas en la superficie del metal. El ion cloruro da entrada fácilmente a través de la superficie y aumenta significativamente la corrosión en el intervalo de temperatura de 60-90°C.

Para el análisis a 60°C de la muestra API 26 mediante el estereoscopio (figura 4.46) se observó la formación de una película gris, la cual mediante SEM se confirmó una distribución uniforme de dicha película, en la figura 4.47 (b) se observa una morfología cercana a la predicha en la literatura anteriormente, lo que se concluye que al aumentar la temperatura favorece a la precipitación del carbonato de hierro. Además el análisis por EDAX (figura 4.48) demostró la presencia en mayor proporción de carbono de todos los análisis realizados (12.62%).

4.6 MAPPING POR WDS (MICROANÁLISIS DE RAYOS X DISPERSIVOS EN LONGITUD DE ONDA)

Se realizó un estudio por WDS para la muestra API 26, esto para corroborar los resultados obtenidos por EDAX anteriormente, debido a su mayor resolución y sensibilidad de energía que el EDAX⁴¹.

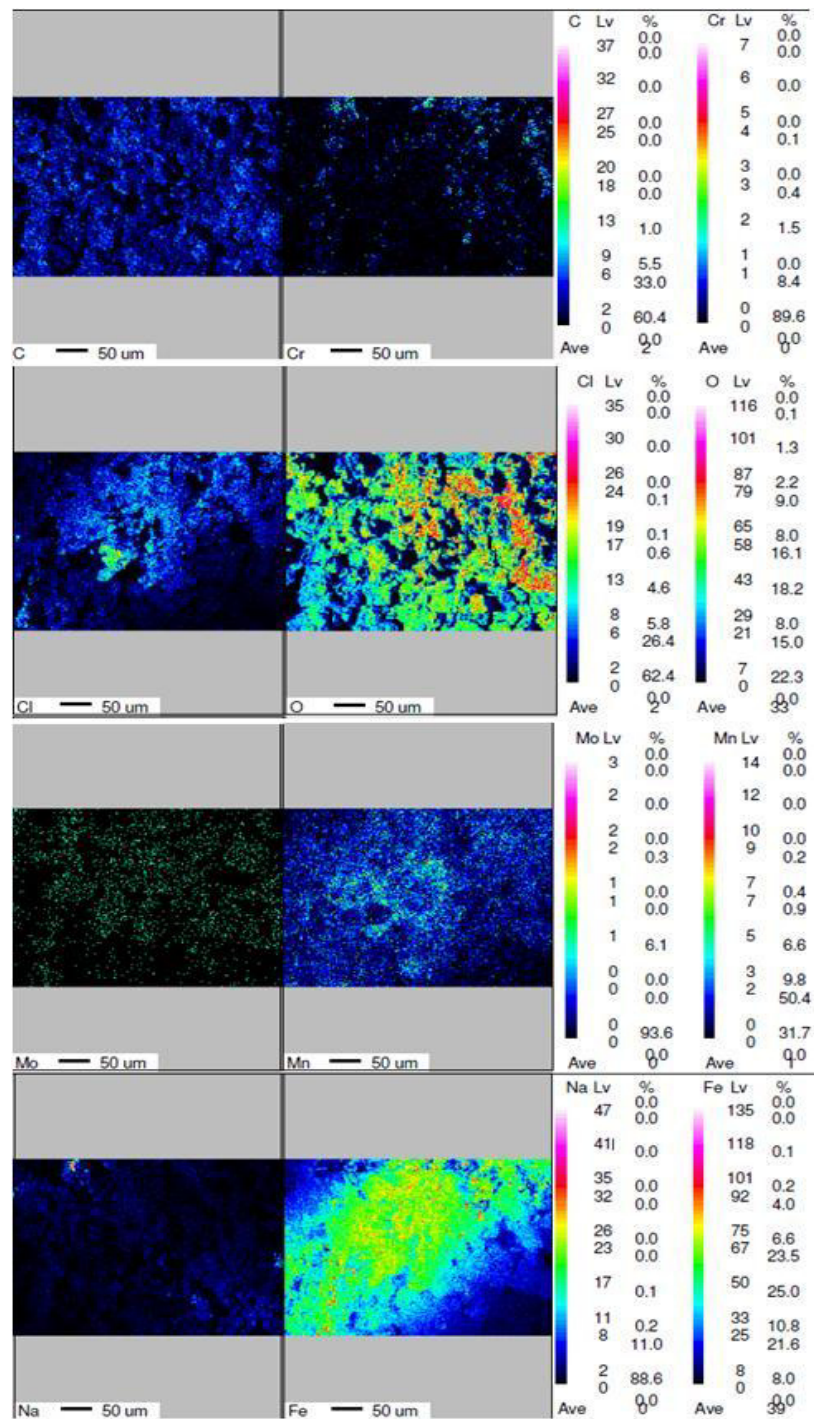
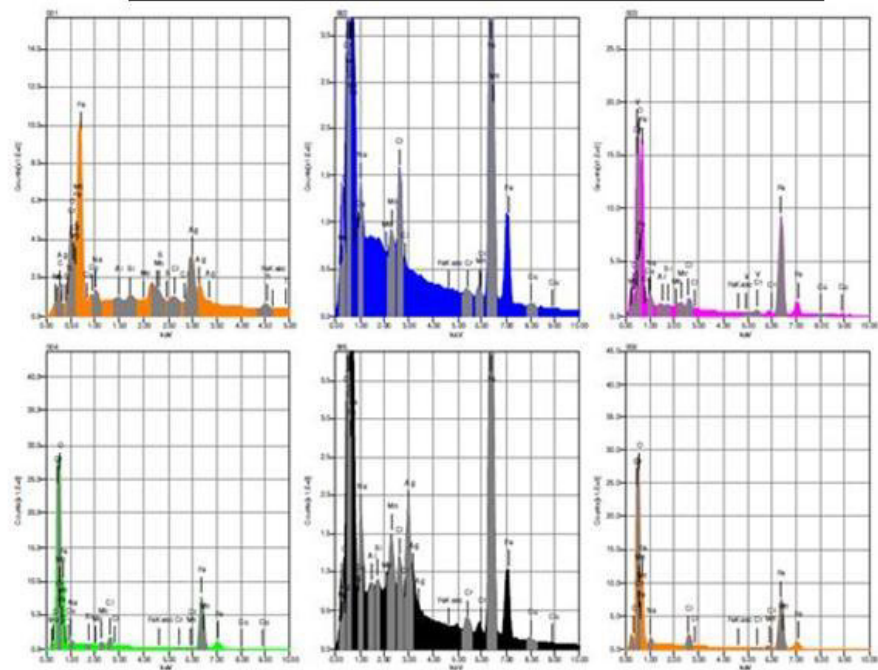
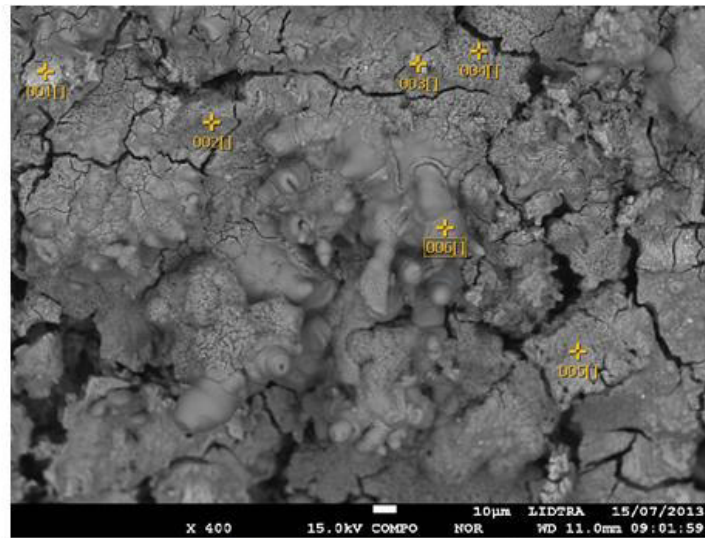


Figura 4.49 Mapping por WDS para la muestra “API26” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 100RPM, a temperatura de 60°C.



	Fe	O	Ag	C	Na	Cl	Ti	Cr	Mn	Mo	Sm
001[]	74.72	7.59	9.93	3.32	0.91	0.34	0.79	1.91			0.49
002[]	93.04					2.39		0.39	2.57	1.62	
003[]	64.57	24.94		7.71		1.25		1.53			
004[]	57.61	38.34			1.14	1.71				1.20	
005[]	51.52	37.00	4.85	2.47	1.85	0.73				1.59	
006[]	50.45	37.32		6.37	1.50	1.94			2.41		
Average	65.32	29.04	7.39	4.97	1.35	1.39	0.79	1.28	2.49	1.47	0.49
Standard deviation		6.07	3.70	1.80	0.70	0.08	0.22	0.00	0.14	0.06	0.07

Figura 4.50 Espectrómetro WDS puntual para la muestra “API26” expuesta por 192 horas en una solución 3%NaCl saturada con CO₂ a 100RPM, a temperatura de 60°C.

La figura 4.49 muestra un análisis para API 26, en el cual un elemento es mapeado a la vez, es identificado y medido en porcentajes por las diferentes coloraciones según sea su composición, se observa que el carbono presentó una coloración azul la cual indica que su porcentaje en peso oscila alrededor del 5.5% en el análisis, el oxígeno presentó coloraciones naranja, verde y azul por lo que su contenido está entre 9%, 15% y 18.2%.

De igual forma se obtuvo un espectrograma WDS de un análisis puntual en la figura 4.50, en donde se observa los picos de hierro, oxígeno y carbono en mayor proporción en comparación de los otros elementos a excepción de la presencia de Ag la cual no es considerada en este análisis.

Calculado los porcentajes en peso teóricos de cada uno de los elementos que componen el FeCO_3 , se obtuvo 48.2% Fe, 10.36% C y 41.08% O, y comparándolos con el análisis puntual [003] y [006] de la figura 4.50 se observan valores muy cercanos a los calculados por lo que podemos asumir la presencia de carbonato de hierro en estas zonas.

CAPÍTULO

5

CONCLUSIONES

En este trabajo de grado se utilizaron diferentes métodos para conocer la influencia de la velocidad del fluido y la temperatura en la corrosión por CO_2 del acero API5L X65 expuesto en una solución de cloruro de sodio (NaCl) 3% en peso y CO_2 , en las temperaturas de 25°C y 60°C.

A continuación se presentan las conclusiones de este estudio, de acuerdo a los resultados obtenidos.

1. Respecto a la caracterización del acero, se puede concluir que la microestructura consiste en una matriz ferrítica con dos fases: perlita y

bainita, con un tamaño de grano pequeño (10) y una microestructura con orientación en bandas.

2. Mediante el diagrama CCT y el cálculo de la velocidad de enfriamiento se pudo comprobar la trayectoria de formación de bainita y perlita en la matriz de ferrita.
3. El fenómeno corrosivo del acero API5LX65 en las condiciones experimentales, presenta una fuerte influencia del CO_2 el cual contribuye en el sistema a la transferencia de masa analizada en el mecanismo de corrosión.
4. Para las soluciones acuosas contenientes de CO_2 se encontró que la densidad de corriente limite, medida en condiciones de flujo turbulento, a un pH natural de saturación de la solución a diferentes temperaturas, puede ser descrita por la adición de dos principales componentes de densidad de corriente catódica: una densidad de corriente afectada por difusión y la reducción de los iones H^+ y disociación de H_2CO_3 y un componente de densidad de corriente limite asociada con la reacción de hidratación lenta de CO_2 en la solución para formar H_2CO_3 .
5. Se determinó que existe una dependencia lineal de la densidad de corriente I (A/cm^2) y el potencial de corrosión E_{corr} (volts) con respecto a la velocidad de rotación del ECR, ya que conforme aumenta la velocidad de rotación, la medición del potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente límite experimental ($i_{\text{lim,exp}}$) aumenta.
6. El desplazamiento de la zona catódica hacia la derecha, muestra un aumento en la cinética de reacción lo que conlleva a mayores densidades de corriente de corrosión a medida que aumenta la velocidad en el sistema, mientras el desplazamiento hacia arriba evidencia que termodinámicamente existe un aumento del potencial de corrosión, lo que indica que el metal tiende a protegerse⁴².
7. El proceso catódico que toma lugar en la superficie del electrodo puede ser asociado a la reducción directa del H^+ la cual fue la reacción catódica dominante en el caso de las muestras API 1, API2, API5 y API26

expuestas a una temperatura de 25°C y 60°C a diferentes velocidades de rotación, esto se demostró calculando la pendiente de $i_{lim,exp}$ vs velocidad periférica a una potencia de 0.7 en un gráfico de la medición de los datos a un potencial constante (0.86 volts), el cual resultó un aproximado a una línea recta.

8. En la solución 3% NaCl, la medición de los valores de densidad de corriente catódicos a un valor constante de E (volts), tiene una buena correlación con los valores de densidad de corriente límite, calculados por Eisenberg, Tobias y Wilke (ecuación 2.26) expresión para $H^+(i_{lim,teo_{H+}})$ a una temperatura de 25°C y 60°C.
9. Se puede suponer que el sistema se encuentra bajo completo control de transferencia de masa y que es dependiente del flujo.
10. La medida del proceso anódico es independiente del flujo.
11. Se demostró que E_{corr} muestra una clara tendencia a ser más anódico a medida que aumenta la velocidad de rotación. Además se observó que conforme aumenta la temperatura el potencial de corrosión E_{corr} también tenderá a ser más anódico.
12. El aumento de la temperatura en un sistema tiene varios efectos, entre ellos:
 - Incremento en la velocidad de reacción química
 - Disminución de la solubilidad de los gases en el agua
 - Disminución de la viscosidad de la solución
 - Incremento en el coeficiente de difusión de las especies reaccionantes.
13. Se observa un cambio en el pH en la solución acuosa 3% NaCl al aumentar la temperatura de 25°C a 60°C por decimas de unidad por lo cual se consideró el mismo valor.
14. Las capas de $FeCO_3$ se consideran protectoras en muchos casos. Ya que éstas reducen la velocidad de corrosión por limitar el transporte de

las especies químicas que son parte de las reacciones electroquímicas. Se logró observar el comienzo de la formación del FeCO_3 mediante un análisis EDAX en el cual se confirmó la presencia de carbono en la capa formada de productos de corrosión.

15. Hay cinco especies presentes en soluciones acuosas que contienen CO_2 : CO_2 disuelto, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} y H^+ , los cuales participan en las reacciones catódicas. Las contribuciones a la corrosión por las reacciones catódicas individuales son importantes ya que estas especies tienen diferentes cinéticas de transferencia de masa y de reacción, contribuyendo en forma diferentes a la corrosión.

CAPÍTULO

6

RECOMENDACIONES

A continuación se presentan las siguientes recomendaciones en cuanto al estudio realizado:

1. Para el uso del circuito hidrodinámico, se recomienda la estabilización del potencial de reposo antes de las medidas de las curvas de polarización potenciodinámicas.
2. Realizar investigaciones donde se contemple el efecto del pH de la solución en la velocidad de corrosión, ya que se sabe que éste tiene efecto en la cinética de corrosión, por lo que se recomienda estudiar la influencia del mismo en el proceso.
3. Aplicar otras técnicas electroquímicas de estudio para ampliar la obtención de resultados, como el uso de EIS (Espectroscopia de Impedancia Electromagnética) y curvas de Tafel para el estudio de la cinética y velocidad de corrosión.

4. Para confirmar que nuestro producto de corrosión es FeCO_3 y obtener la morfología indicada en la literatura se recomienda una exposición a largo plazo, un aumento de mayor de 60°C de temperatura y posiblemente un cambio de pH lo cual podría dar resultados diferentes o más concretos sobre la formación del carbonato de hierro.
5. Encontrar la manera de estudiar los productos de corrosión mediante una técnica de caracterización similar a la difracción de rayos X, en donde la geometría de nuestras muestras no afecte en el estudio.

REFERENCIAS

-
- [1] Martínez, D. (2008) Tesis: Influencia de las variables hidrodinámicas presión, temperatura y velocidad del fluido en el proceso de corrosión del acero al carbono AISI 1020 en presencia de CO_2 -Agua.NaCl. Universidad Industrial de Santander.
- [2] Garnica, A., Genesca, J., Mendoza, J. y Duran, R. (2009). Electrochemical evaluation of aminotriazole corrosion inhibitor under flow conditions. *SpringerScience+BusinessMedia*. DOI 10.1007/s10800-009-9884-4.
- [3] Poulson, B. (1994). A Submerged Impinging Gas Jet for Corrosion and Electrochemical Studies. *J. Appl. Electrochem.*, 24(1), ISSN 0021-891x.
- [4] Heuer, J.K. and Stubbins, J.F. (1998). An XPS characterization of FeCO_3 films from CO_2 corrosion. *Corrosion science*.

-
- [5] Nesic, S., Solvi, G. T., & Enerhaug, J. (1995). Comparison of the Rotating Cylinder and Pipe Flow Tests for Flow-Sensitive Carbon Dioxide Corrosion. *Corrosion Science*, 51(10), pp. 773-787.
- [6] Gabe, D.R., & Walsh, F.C. (1983). The Rotating Cylinder Electrode: A Review of Development. *J. Appl. Electrochem*, 13(1), pp. 4. ISSN0021-891x.
- [7] Galvan, R., Orozco, R., Mendoza, J., Contreras, A. y Genesca, J. (2011). Study of the mass transport on corrosion of low carbon steel immersed in sour solution under turbulent flow conditions. *Hydrodynamics - Optimizing Methods and Tools*, Prof. Harry Schulz (Ed.), ISBN: 978-953-307-712-3.
- [8] Nesic, S., Postlethwaite, J. y Olsen, S. (1996). An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions. *Corrosion Science*, 52(4), pp. 280-294.
- [9] Silva, L., Hernandez, J., y Genesca, J. (2004). Effect of flow on the corrosion mechanism of different API pipeline steels grades in NaCl solutions containing CO₂. *NACE International*. Paper no. (04651).
- [10] Quiroz, R., Barón, E. y Rosales, A. (2008). Características microestructurales de un acero API 5L y efecto sobre su corrosión por CO₂. XIII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis. Departamento de Ciencia de los materiales, Universidad Simón Bolívar.
- [11] Ahmad, Z. (2006). *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. First edition. IChemE. Burlington, USA. pp. 24-26.

-
- [12] Ambrosio, L., Sánchez, A., Genescá, J. y Ávila, J. (1987). Termodinámica del sistema $\text{Fe-CO}_3^{2-} - \text{HCO}^{-3}\text{-H}_2\text{O}$. *Internacional de Protección Catódica S. A. (IPC)*, XVIII (2-6), pp. 131-135.
- [13] Alwash, S.H. (2009). Mass transfer correlations for a rotating cylinder electrode under isothermal and controlled heat transfer condition, *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering, IJCPE*. 10(4), 49-55.
- [14] Eisenberg, M., Tobias, C.W. and Wilke, C.R. (1954). *Electrochem.Soc.* 1954.101 (6). pp. 306-319.
- [15] Turgoose, S., Cottis, R.A., Lawson, K. (1992). Modelling of Electrode Processes and Surface Chemistry in Carbon Dioxide Containing Solutions; in "Computer Modelling in Corrosion". Munn R.S. (ed.). *ASTM STP 1154*. American Society for Testing Materials: Philadelphia. pp. 67-81.
- [16] Roberts, B.E. and Tremaine, P.T. (1985). *Can. J. Chem. Eng.* 63. pp.294-300.
- [17] Handbook of Chemistry and Physics. 66th ed. (Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1985). pp. F-37.
- [18] Atkins, P. (1982). *Physical Chemistry*. 2nd ed. (Oxford, England: Oxford University Press). pp. 905.
- [19] Mendoza J., Duran R., Turgoose, S. and Genescá, J. Effect of flow on the corrosion kinetics of carbon steel in aqueous solutions containing H_2S or CO_2 . Mexican Petroleum Institute, IMP. UNAM. México, D.F. CAPCIS. Manchester, pp. 3-4.

[20] Mott, R.L. (1996). *Mecánica de fluidos aplicada*. Cuarta edición. Pearson Prentice Hall. Edo. de México. pp. 219-226.

[21]<http://fluidos.eia.edu.co/hidraulica/articulos/es/conceptosbasicosmfluidos/reynolds/numero.html>[Consulta: 24 de abril 2013].

[22] Callister, W. D. Jr. (2007). *Materials Science and Engineering*. Seventh edition. John Wiley & Sons, Inc. USA. pp. 290-293.

[23] Prabhudev K. (1988). *Handbook of Heat Treatment of Steels*. McGraw-Hill. Twelfth reprint. pp. 19-23.

[24] Del Castillo, F. (2010). *Tratamientos Térmicos para no mecánicos*. Departamento de Ingeniería. Cuautitlán Izcalli, México. pp. 21-23.

[25] Hunnik, E.W.J., Pots, B.F.M. and Hendriksen, E.L.J.A. (1996). The formation of protective FeCO_3 corrosion product layers in CO_2 corrosion. *NACE Corrosion/96*. (6).

[26] Llewellyn, D. and Hudd, R. (2000). *Steels: Metallurgy and Applications*. Butterworth-Heinemann. Third edition. pp. 187-191.

[27] Fragieli, A., Schouwenaar, R., Guardian, R. and Perez, R. (2005). Microstructural characteristics of different commercially available API 5L X65 Steel. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 8 (115-119).

[28] Hyung, D. and Pecha, D. (2011). *Pipelines 2011*. ASCE International Headquarters. pp. 289-290.

[29] Ávila, J. y Genescá Joan. (1987). *Más allá de la herrumbre*. Primera edición. Fondo de Cultura Económica. México. pp. 10-12.

-
- [30] Stern, M. and Geary, A. (1957). Electrochemical polarization, I. A theoretical Analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the ElectrochemSociety*. 104(1). pp. 56-57.
- [31] Baboian, R. (2005). *Corrosion test and standards: application and interpretation*. Second edition. ASTM International, West Conshohocken. Baltimore, MD. pp 59-60.
- [32] Syrett, B., Acharya, A. (1978). *Corrosion and Degradation of Implant Materials*. ASTM STP 684 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Baltimore, Md. pp. 112-114.
- [33] Bilurbina, L., Liesa, F. y Iribarren, J. (2003) *Corrosión y protección*. Primera edición. EDICIONS UPC. Barcelona, España. pp. 77-78.
- [34] González J.A. (1984). *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. Consejo superior de investigaciones científicas. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Madrid, España. pp. 25-26.
- [35] Enos, D. (1997). The potentiodynamic polarization scan. Solartron analytical. Número 2.
- [36] Stansbury, E. and Buchanan, R. (2000). *Fundamentals of electrochemical corrosion*. First printing. ASM International. pp. 198-200.
- [37] Silverman, D. (1984). Rotating cylinder electrode for velocity sensitivity. *Corrosion*. 40 (5). pp. 220.
- [38] ANSI/API Specification 5L. (2007). Specification for Line Pipe. Forty-fourth edition.

-
- [39] Marú, M. Determinación de coeficientes convectivos de transferencia de calor natural y forzada para aletas radiales en agua y agua de mar. (2004). Universidad de las Américas Puebla. Anexo 1.
- [40] Yang, Y., Brown, B. and Nesic S. (2013). Study of Protective Iron Carbonate Layer Dissolution in a CO₂ Corrosion Environment. *NACE International*. No. 2708.
- [41] Zining, P. Microanalysis in Electron Microscopy (EDS and WDS).HIGP, University of Hawaii, Honolulu, USA.
- [42] Neuré, S. (2008). Tesis: Evaluación de la corrosión de un acero AISI SAE 1020 en un flujo multifásico salmuera-aceite mineral-CO₂-H₂S, por medio de un simulador de flujo. Universidad Industrial de Santander. pp. 83